

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1929-1930.

N° 32.

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

DE LA

RÉACTION DU CHLORURE FERRIQUE
SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE PAR

L. LETELLIER

Professeur suppléant à l'École de médecine et de pharmacie
de Tours,

*pour l'obtention du diplôme supérieur
de pharmacien de 1^{re} classe*

ET SOUTENUE LE NOVEMBRE 1930

JURY

} MM. TASSILLY, Président.
SOMMELET, Professeur.
FABRE, Agrégé.

TOURS

IMPRIMERIE ARRAULT ET C^{ie}

6, RUE DE LA PRÉFECTURE, 6

1930

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1929-1930.

N° 32.

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

DE LA

RÉACTION DU CHLORURE FERRIQUE
SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE PAR

L. LETELLIER

Professeur suppléant à l'École de médecine et de pharmacie
de Tours,

*pour l'obtention du diplôme supérieur
de pharmacien de 1^{re} classe*

ET SOUTENUE LE NOVEMBRE 1930

JURY { MM. TASSILLY, Président.
SOMMELET, Professeur.
FABRE, Agrégé.

TOURS

IMPRIMERIE ARRAULT ET C^{ie}

6, RUE DE LA PRÉFECTURE, 6

1930

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. *, O I.
PERROT, *Assesseur*, O. *, O I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, *, O I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. *, O I.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, O I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, O I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE, O. *, O I.	Zoologie.
GRIMBERT, *, O I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. *, O I.	Pharmacie chimique.
N.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, *, O I.	Toxicologie.
BOUGAULT, *, O I.	Chimie analytique.
GORIS, *, O I.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, *, O I.	Botanique générale.
TASSILLY, *, O I.	Physique.
DAMIENS, *, O I.	Chimie minérale.

Professeur honoraire : A. VILLIERS, *, O I.

CHARGÉS DE COURS

MM. SOMMELET, *, O I. Minéralogie.
Marc HONNORAT, *, O I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *, O I. Cryptogamie.
LAUNOY, O. *, O I. Pharmacodynamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, *, O I.	MM. PICON, O I.
LUTZ, *, O I.	FABRE, O A.
LAUNOY, O. *, O I.	MASCRÉ, O I.
HÉRISSEY, O. *, O I.	FLEURY, O I.
DELABY, *, O I.	BACH, O I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. N. Chimie générale.
FABRE, O A. et FLEURY, O I *agregés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, O I. Micrographie.
LEROUX, O I. Physique.
DEVAL, O I. Microbiologie.
HÉRISSEY, O. *, O I., DELABY, *, O A., et
PICON, O I. : *agregés*,
chargés des travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, O I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR TASSILLY

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ FABRE

PHARMACIEN DES HÔPITAUX

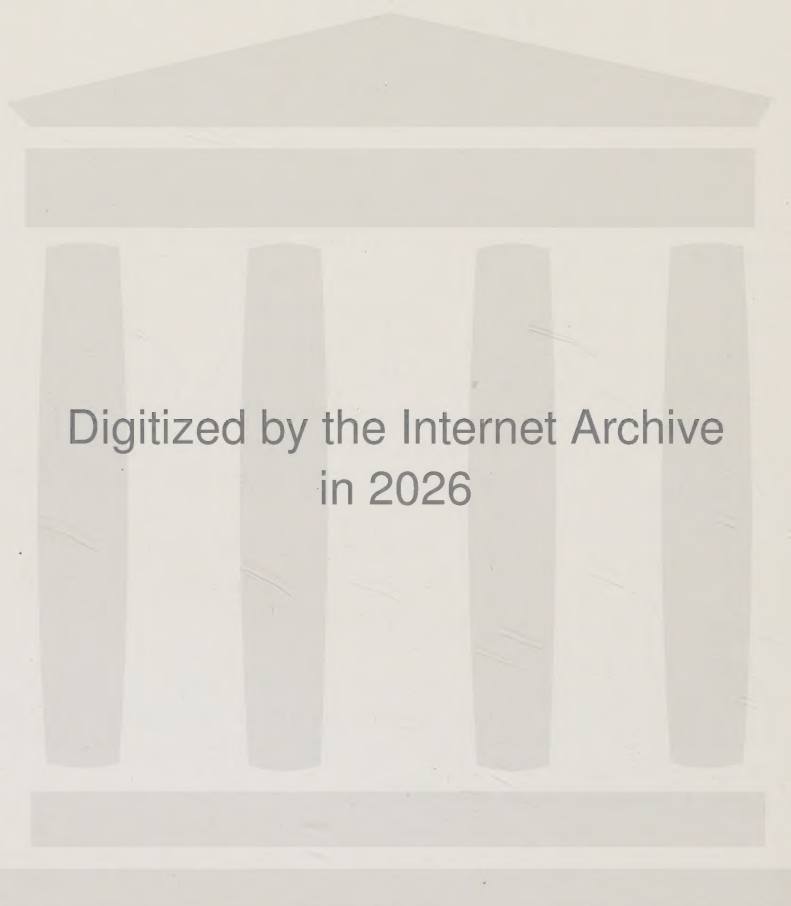
Hommage de respectueuse gratitude.

INTRODUCTION

Parmi les cas de tautomérie céto-énolique, celui de l'éther acétylacétique est un de ceux qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux. On sait que dans ce cas la forme énolique se caractérise facilement par la coloration qu'elle donne avec le chlorure ferrique ; sur le conseil de M. le professeur Tassilly, nous nous sommes proposé de rechercher dans quelle mesure l'étude spectrophotométrique de cette coloration permettrait de suivre quantitativement l'équilibre, et nous nous sommes servi pour cela du spectrophotomètre de Féry employé antérieurement par M. Tassilly pour son étude de la diazotation.

L'exposé de ces recherches est divisé en deux parties : dans la première, nous avons passé en revue les principaux travaux publiés sur cette question ; la seconde est consacrée aux expériences que nous avons réalisées.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos bien sincères remerciements à M. le professeur Tassilly et à M. le professeur agrégé Fabre pour les conseils qu'ils ont bien voulu nous donner au cours de l'élaboration de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555811_0007

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

DE LA RÉACTION DU CHLORURE FERRIQUE SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE

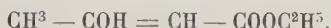
PREMIÈRE PARTIE

APERÇU HISTORIQUE

Obtenu en 1863 par Geuther (1) ¹, et en 1865, par Frankland (2) qui employa une méthode différente, l'éther acétylacétique fut ensuite étudié par Wislicenus (3) qui mit au point la technique de sa préparation, étudia ses principales propriétés et fixa sa constitution en développant les raisons qui conduisent à l'existence de deux isomères : la forme cétonique :



et la forme énolique :



Le problème général de la tautomérie fut ensuite l'objet de nombreux mémoires, parmi lesquels il faut citer ceux de Nef (10 et 17), Van Laar (4 et 5), Pechmann (15 et 19), Michael (7), Hantzsch et Herrmann (6 et 8), Claisen (16), Knorr (26, 29, 36), etc., puis ce furent à partir de la fin du siècle dernier toute une série de travaux au cours desquels furent étudiées en particulier les conditions d'équilibre des deux formes cétonique et énolique de l'éther acétylacétique.

Deux groupes de méthodes ont été employés : d'une part, des

1. Voir l'index bibliographique, p. 87.

méthodes chimiques, d'autre part des méthodes physiques auxquelles il faut ajouter l'étude colorimétrique de la combinaison que donne la forme énolique avec le chlorure ferrique : cette méthode est à la fois chimique et physique, nous la placerons donc à part, et nous l'étudierons un peu plus en détail, puisqu'elle fait l'objet de ce travail.

MÉTHODES CHIMIQUES

Nous rangerons parmi ces méthodes celles qui permettent l'étude quantitative directe, c'est-à-dire, d'une part, les méthodes de dosage, dont deux principales sont à retenir, savoir la méthode de titrage au brome et la méthode de titrage à l'acétate de cuivre, — et, d'autre part, les méthodes de séparation des deux formes.

1° Titrage au brome.

La forme énolique présentant une double liaison, une molécule d'énol peut fixer deux atomes de brome : on aura donc un procédé de dosage en traitant l'éther acétylacétique par une solution titrée de brome ; cependant on n'obtiendra le pourcentage d'énol qu'à la condition que l'équilibre entre les deux formes ne puisse se modifier pendant le titrage : il faudra donc opérer rapidement, et à une température aussi basse que possible.

La méthode a été développée et appliquée par Meyer (57) qui a publié sur la question une série de travaux extrêmement importants : il traite l'éther acétylacétique refroidi par un excès de solution alcoolique de brome également froide, enlève cet excès à l'aide de β -naphтол, puis chauffe avec de l'iodure de potassium ; l'iode, libéré par la destruction de la combinaison broménolique, est dosé par l'hyposulfite.

D'ailleurs Meyer a également employé une méthode de dosage direct qui consiste à traiter l'éther par une solution titrée de brome ; il préfère la première en raison de sa rapidité, et aussi parce que le titre de la solution de brome est toujours incertain.

Les principaux résultats trouvés par Meyer sont les suivants :

- a) L'éther acétylacétique pur contient 7,7 p. 100 d'énol ;
- b) Le pourcentage est le même en dissolvant dans un certain

nombre de solvants froids (alcools méthylique, éthylique, etc., chloroforme, eau) et titrant de suite à 7° ;

c) Si l'on fait le titrage de ces solutions après un certain temps, on constate que le résultat dépend du solvant : par conséquent, il se produit un équilibre qui est fonction du milieu dans lequel a été dissous l'éther acétylacétique. Voici d'ailleurs quelques nombres donnés par Meyer :

Solvant	Énol p. 100
Eau	0,4
Acide acétique	5,7
Alcool méthylique	6,9
Chloroforme	8,2
Alcool éthylique	12,7
Benzine	18
Hexane	48

d) Une élévation de température fait croître la quantité d'énol ;

e) Si l'on étend la solution, le pourcentage d'énol augmente. C'est ainsi qu'en particulier, dans l'alcool absolu, pour :

65 p. 100 d'éther acétylacétique, il trouve 7,8 p. 100 d'énol	
19 — — — 10,8 —	
1 — — — 13,2 —	

Il explique ceci en admettant que le solvant, au lieu d'être l'alcool, est peut-être l'alcool plus une certaine proportion d'éther acétylacétique.

Nous verrons plus loin que cette méthode a été reprise avec succès par Grossmann, et l'on peut considérer comme exacts la plupart des résultats donnés par Meyer.

2° Titrage à l'acétate de cuivre.

Ce procédé a été employé par Hieber (67) : la forme énolique donne avec l'acétate de cuivre un complexe insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solvants organiques ; on traite la solution à étudier par une solution d'acétate de cuivre dans l'alcool et le chloroforme, puis on agite avec de l'eau ; le complexe se rassemble dans la couche chloroformée que l'on sépare, on évapore et titre le cuivre par iodométrie. Hieber considère cette technique comme supérieure à celle de Meyer à cause du moindre danger de déplacement de l'équilibre. Les résultats confirment d'ailleurs ceux de Meyer.

3° Isolement des deux formes.

Signalons d'abord une première tentative de Schiff (32), qui isole les combinaisons des deux formes avec la benzyldène-aniline; l'une de ces combinaisons est colorée par le perchlorure de fer, l'autre ne donne pas de coloration; il en conclut que la première est la combinaison correspondant à la forme énolique. Il indique ensuite que la pyridine transforme la combinaison cétonique en la combinaison énolique, alors que l'éthylate de sodium réalise l'inverse.

Knorr (52) isole la forme cétonique en refroidissant à -78° une solution alcoolique d'éther acétylacétique: la forme cétonique étant presque insoluble à cette température cristallise seule; il élimine l'énol adhérent aux cristaux par des lavages répétés à l'éther de pétrole; il vérifie que le chlorure ferrique ne donne pas de coloration avec le produit obtenu, et caractérise en outre celui-ci par son indice de réfraction qu'il trouve égal à 1,4225.

Pour isoler la forme énolique, il traite par de l'acide chlorhydrique gazeux une suspension d'éther acétylacétique sodé dans l'éther de pétrole, il filtre et distille dans le vide, toutes ces opérations étant effectuées dans un appareil clos à la température de -78° ; il recueille le filtrat dans un vase plongé dans l'air liquide, obtient un corps solide à cette température, lequel donne par réchauffement un liquide huileux d'indice 1,4480, d'ailleurs beaucoup plus instable que la forme cétonique, et qu'il considère comme l'énol pur.

Meyer, dans une série de travaux remarquables, s'est également occupé de cette question; il a d'abord, en 1911 (57), montré qu'en acidifiant l'acétylacétate d'éthyle en solution alcaline, on obtenait une huile très riche en énol; d'autre part, en agitant l'éther acétylacétique avec l'hexane, celui-ci dissout la quasi-totalité de l'énol: on a ainsi un moyen d'isoler à peu près la forme cétonique. Il reprend la méthode en 1914 (61) et trouve pour l'indice de réfraction 1,4217.

Plus tard, en 1920 (65), il étudie d'une façon systématique le fractionnement des deux formes par distillation; il constate qu'en distillant dans un appareil en verre, sous très basse pression (2 mm. de mercure), on obtient une première fraction très riche

en éno!; il suit la concentration par sa méthode de titrage au brome et mesure en même temps l'indice; il conclut pour l'éno! pur à un indice de 1,4477, nombre très voisin de celui de Knorr; enfin il montre que, par une distillation « aseptique » dans un appareil en quartz, on ne modifie pas sensiblement la teneur totale en éno! qui passe dans les fractions de début, alors que dans un appareil en verre, il y a accroissement de la concentration en éno!.

Enfin en 1921 (66), il obtient par deux distillations successives, la première dans un appareil en verre, la seconde dans un appareil en quartz, un liquide pour lequel le titrage au brome lui donne une teneur de 99,8 p. 100 d'éno!, et dont il trouve l'indice égal à 1,4475, nombre un peu inférieur à celui de Knorr.

MÉTHODES PHYSIQUES

Les travaux les plus importants sont ceux qui ont été réalisés en utilisant des méthodes optiques : mesures d'indice et d'absorption.

1° Mesures d'indice.

Cette première méthode a d'abord été employée en 1892 par Brühl (14) qui mesure la réfraction moléculaire, et en déduit le pourcentage d'éno! par comparaison avec la réfraction moléculaire calculée pour chacune des deux formes; il conclut à une augmentation de l'éno!isation par élévation de température.

Dans un travail ultérieur publié en 1896 (25), il étudie l'influence du solvant, et observe une action éno!isante maxima pour les alcools; plus tard, en collaboration avec Schröder (44 et 45), il conclut que l'éther acétylacétique pur ne contient presque pas d'éno!, et qu'il en est de même dans les solvants neutres, résultats démentis par toutes les expériences ultérieures.

Cette méthode a été également appliquée en 1911 par Knorr, en collaboration avec Rothe et Auerbeck (52) qui, dans un mémoire déjà cité, ont isolé les formes cétonique et éno!ique, mesuré leurs indices, et déduit ensuite de ces mesures d'indice, la com-

position d'un mélange des deux formes; ils trouvent que l'éther acétylacétique pur contient 2 p. 100 d'énol : ce résultat est en contradiction avec celui de Meyer (voir p. 8) qui avait trouvé 7,71 par sa méthode de titrage au brome; Meyer montra plus tard, en 1914 (61) en isolant à son tour l'énol (voir p. 10) que l'indice donné par Knorr pour cette forme était trop élevé, sans doute parce que la séparation n'était pas parfaite.

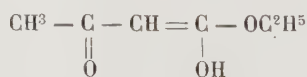
Il perfectionna d'une part sa méthode de titrage au brome, ce qui lui donna 7 p. 100, et fit d'autre part des mesures d'indice sur les deux formes pures qu'il avait isolées; il trouva ainsi 7 p. 100 d'énol, chiffre en accord avec celui que donne la méthode chimique.

2° Mesures d'absorption.

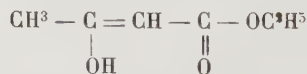
Les liquides étant incolores, les mesures d'absorption ont été faites dans l'ultraviolet.

Citons d'abord les travaux de Baly et Desh, en 1904 (40), de Brühl et Schröder, en 1904 (44); de Hantzsch, en 1910 (50); d'Auwers, en 1911 (56), sur les conclusions desquels nous n'insisterons pas, celles-ci étant assez confuses, et surtout en contradiction avec les résultats des autres auteurs.

Le premier travail qui donne des résultats confirmant ceux des autres auteurs est celui de Bielecki et Victor Henri paru en 1914 (63) qui procèdent à une étude quantitative; ils observent une bande d'absorption dont le maximum correspond à $\lambda = 2430$ A. dans l'alcool, l'éther et l'hexane, 2459 dans l'eau; pour les valeurs de λ supérieures à 2800, ils trouvent que l'absorption varie peu avec le solvant, mais au-dessous de cette valeur, on observe des variations considérables; d'ailleurs le spectre d'absorption observé est en contradiction avec la formule que l'on donne habituellement pour la forme énolique : celle-ci doit s'écrire :



au lieu de :



c'est-à-dire que l'on aurait affaire à une forme cétoénolique.

Quoi qu'il en soit, par comparaison avec le coefficient d'absorption du crotonate d'éthyle et de l'oxyde de mésityle, les auteurs concluent aux proportions suivantes de la forme énolique :

En solution dans l'eau	0,7 p. 100
— l'alcool	14 —
— l'hexane	70 —

nombres sensiblement d'accord avec ceux de Meyer qui avait trouvé respectivement par la méthode chimique :

$$0,7 - 13,2 - \text{et } 58,6$$

Enfin un travail très important fut publié sur l'application de cette méthode par Grossmann en 1924 (75) : cet auteur emploie concurremment la méthode au brome, la méthode des spectres d'absorption, et fait en même temps des mesures de conductibilité.

Il constate que la forme énolique présente une très forte bande d'absorption pour $\lambda = 2400 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 18000$), ϵ étant le coefficient d'absorption dans la formule.

$$I = I_0 10^{-\epsilon c d},$$

où c exprime la concentration en molécules-grammes par litre, et d l'épaisseur traversée.

La forme cétonique présente comme toutes les cétones une bande faible pour $\lambda = 2700 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 100$).

Il trouve un maximum d'absorption :

dans l'alcool, pour $\lambda = 2457$ ($\epsilon = 1900$),
— l'éther — 2439 ($\epsilon = 5300$),
— l'hexane — 2439 ($\epsilon = 8100$).

Il calcule alors la teneur p en énol par la formule des mélanges :

$$\epsilon = \epsilon' \frac{p}{100} + \epsilon'' \frac{100 - p}{100}.$$

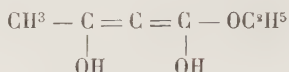
ϵ' et ϵ'' étant les coefficients d'absorption de l'énol et de la cétone pour les radiations considérées : ϵ'' était d'ailleurs négligeable. Il obtient respectivement pour p :

dans l'éther	32 p. 100
— l'hexane	51 —

nombres d'accord avec ceux de Meyer ; enfin en mesurant le spectre d'absorption de la vapeur, il trouve 5 p. 100 d'énol

nombre voisin de celui que Meyer a trouvé pour le liquide 7,4.

En ce qui concerne les deux formules érolique et cétoénolique, il conclut à la deuxième formule en solution alcaline; d'ailleurs, dans un certain nombre de cas, il observe des pourcentages d'énol supérieurs à 100 p. 100, ce qui montre que les deux groupes peuvent être érolisés, suivant la formule :



AUTRES MÉTHODES PHYSIQUES

Signalons, pour terminer, une série d'autres méthodes employées par différents auteurs : mesure des densités par Traube en 1896 (22), mesure de la tension superficielle et étude de la dispersion anormale par Drude en 1897 (28), calcul de l'énergie superficielle moléculaire par Schenk et Ellenbogen en 1904 (41), mesure de viscosité par Dunstan et Stubbs en 1908 (47), du pouvoir rotatoire magnétique par Muller et Thouvenot en 1911 (58), de la susceptibilité moléculaire par Pascal en 1911 (59).

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes sont loin d'approcher en précision ceux des méthodes précédentes, aussi nous contenterons-nous de les signaler.

En résumé, nous constatons que les résultats obtenus par les différents auteurs soit par voie chimique (titrage), soit en faisant des mesures d'indice ou des mesures d'absorption, sont en accord aussi satisfaisant que possible ; on peut donc admettre que ces résultats sont corrects.

Il nous reste maintenant à examiner les méthodes colorimétriques d'étude de la combinaison ferrique.

ÉTUDE DE LA RÉACTION COLORÉE DONNÉE PAR LE PERCHLORURE DE FER

Travaux préliminaires.

La réaction du perchlorure de fer sur l'éther acétylacétique fut signalée par Geuther (1); plus tard, lorsqu'on eut élucidé

l'existence de deux formes tautomères, on expliqua complètement son mécanisme : Wislicenus (30) signale que cette réaction est un cas particulier des combinaisons métalliques données par la forme énolique ; il indique que le groupement monovalent — FeCl^2 est uni à l'oxygène de l'oxydrile OH par une liaison de nature chromophore, et renforcée par l'intensité de la double liaison.

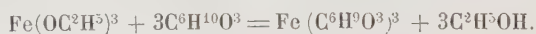
Cette réaction étant particulière à la forme énolique, il n'est pas surprenant qu'on ait songé de très bonne heure à l'appliquer à la recherche de la proportion d'énol : les mesures quantitatives sont, en effet, relativement faciles puisqu'il suffit d'observer l'intensité de la coloration.

Les premiers travaux sur la question sont nécessairement assez confus : les influences catalytiques jouent un rôle prépondérant dans ces réactions, il en résulte que suivant le plus ou moins grand degré de pureté des produits employés, les auteurs arrivent à des résultats souvent contradictoires ; Claisen (16) avait déjà publié en 1892 une étude générale sur la réaction du chlorure de fer appliquée aux éthers β -cétoniques. Wislicenus, en 1896 (24) reprit ces travaux sur le cas particulier de l'éther formylphénylacétique en solution dans divers solvants, en faisant des mesures colorimétriques ; il remarque que les solvants employés paraissent se ranger dans l'ordre de leur pouvoir ionisant et de leur constante diélectrique. Traube (22), dans un travail publié la même année, étudie le même corps et, en outre, l'éther acétylacétique ; il range les solvants employés par ordre d'intensité décroissante de la coloration, et constate que cet ordre n'est pas le même ; c'est ainsi qu'avec l'éther formylphénylacétique la coloration est plus intense dans le chloroforme que dans l'alcool, alors que c'est l'inverse pour l'éther acétylacétique ; pour ce dernier corps ce sont les alcools, l'eau, la pyridine, la glycérine qui donnent la plus forte coloration tandis que les liquides comme le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone ne donnent presque rien ; il observe d'ailleurs que cette coloration, lorsqu'elle existe, n'apparaît pas instantanément. Il remarque également qu'une addition minime d'eau aux alcools rend la coloration plus intense, et exprime l'opinion qu'en l'absence de toute trace d'humidité on n'observerait peut-être pas de coloration. Enfin, il étudie l'influence de la température, observe une coloration d'autant plus

intense que celle-ci est plus élevée. Certains de ces résultats sont en contradiction avec ceux qui ont été obtenus depuis, parce que Traube faisait les mesures colorimétriques aussitôt après les préparations des solutions. Il est évident que pour des températures basses, la vitesse de la réaction était trop faible pour que l'on puisse observer immédiatement la teinte définitive.

C'est la critique que fit Wislicenus dans le travail qu'il publia en 1899 (35) : alors que Traube se préoccupait de faire les mesures immédiatement, Wislicenus abandonne les solutions 8 jours à elles-mêmes pour être certain que l'équilibre est atteint ; il fait des expériences sur l'alcool et le benzène, et montre que dans ces conditions les résultats concordent pour l'éther formylphénylacétique et pour l'éther acétylacétique.

Hantzsch et Desh, en 1902 (37), dans un important mémoire sur les combinaisons ferriques colorées, considèrent que, dans les solvants tels que l'eau et l'alcool, il se produit une série d'équilibres entre le chlorure ferrique, l'énol, l'acide chlorhydrique et les combinaisons du chlorure ferrique avec l'énol : $\text{Fe}(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)^3$, $\text{FeCl}(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)^2$ et $\text{FeCl}^2(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)$, ceci en se basant sur des mesures de conductibilité ; ce sont précisément ces solvants qui donnent une forte coloration. Ils ajoutent, qu'au contraire, dans les solvants tels que le toluène, pour lesquels Traube n'avait pas observé de coloration, la combinaison ferrique serait totalement détruite par l'acide chlorhydrique, de sorte qu'il n'y aurait pas équilibre. Ils font remarquer en outre, à la suite de leurs mesures de conductibilité, que la quantité de combinaison ferrique qui donne la coloration dans les solvants convenables, doit être assez faible. Enfin ils donnent une méthode de préparation de la combinaison $\text{Fe}(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)^3$ basée sur la réaction :



Stobbe, en 1903 (38), emploie la méthode de Wislicenus, il étudie l'influence sur la coloration, des électrolytes, de la température et du solvant ; il observe que HCl et KCl sont sans action sur la vitesse de la réaction, alors que l'acide acétique et l'acétate de sodium l'accélèrent ; il trouve qu'un abaissement de température abaisse la vitesse, et que les solvants se classent dans le même ordre aux deux points de vue de leur pouvoir tautomérisant et associant.

Dans un travail ultérieur, publié en 1907, Stobbe (46) insiste sur ce point que la réaction au chlorure ferrique n'a de valeur que si l'on opère à des températures très basses, pour lesquelles la vitesse de transformation réciproque des deux formes puisse être considérée comme négligeable. A cet effet, il plonge dans un mélange de neige carbonique et d'éther deux tubes contenant, l'un A, une solution $\frac{N}{1.000}$ d'éther acétylacétique dans l'alcool, l'autre B, une quantité équivalente de chlorure ferrique $\frac{N}{1.000}$ en solution étherée + q. s. alcool, il sort les tubes lorsqu'ils sont en équilibre de température, ajoute dans A, la quantité équivalente de FeCl^3 , et dans B, la quantité équivalente d'éther acétylacétique ; il constate que les deux solutions d'abord jaune clair, prennent une teinte de plus en plus accentuée au fur et à mesure que les tubes se réchauffent, et que la coloration apparaît plus vite dans A : il attribue cette différence à ce que dans A, l'éther acétylacétique maintenu quelque temps en contact avec l'alcool, s'est énoisé sous l'influence de celui-ci ; il en conclut à une action énoisante du solvant ; il trouve alors que les solvants se placent dans l'ordre suivant d'action énoisante croissante : alcools méthylique et éthylique, alcool butylique, alcool amylique. Il remarque en outre que pour l'alcool amylique il y a contradiction avec la relation qu'il avait observée en 1902 entre le pouvoir tantomérisant et le pouvoir ionisant.

Knorr et Schubert en 1911 (55) étudient d'une façon générale l'application des réactions colorées au chlorure ferrique à l'étude de la tautométrie énoïque ; si l'on appelle RH la combinaison de forme énoïque, on doit avoir la réaction :



Les auteurs en déduisent une méthode de dosage de la forme énoïque : pour cela ils partent d'une solution énoïque pure, la traitent par une quantité équimoléculaire de chlorure ferrique ; ils opèrent de la même façon sur le mélange en équilibre et comparent les teintes au colorimètre. Dans le cas où ils ne peuvent pas se procurer la forme énoïque pure, ils préparent FeR^3 qu'ils font ensuite réagir sur FeCl^3 suivant la réaction :



Enfin, pour avoir la même composition que dans le premier cas, ils ajoutent 3HCl :



tout en remarquant d'ailleurs que cette addition d'acide chlorhydrique n'a pas modifié la teinte.

Ils appliquent cette méthode au cas de l'éther acétylacétique, indiquent la technique de la préparation de la combinaison $\text{Fe}(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)_3$, et concluent qu'en mélangeant une molécule de cette combinaison avec deux molécules de chlorure ferrique, ils obtiennent le maximum de coloration. Nous verrons plus loin (p. 62) que nous avons repris cette expérience et sommes arrivés à des résultats différents.

Les auteurs se sont servis pour leurs mesures d'un colorimètre Dubosq et d'un colorimètre Lowe.

Travaux de Meyer.

Meyer en 1911 (54) étudie également la réaction au chlorure ferrique, et fait des mesures quantitatives ; sa méthode consiste à traiter des quantités variables de solutions d'éther acétylacétique par des quantités variables de chlorure ferrique titré ; il abandonne une heure pour qu'il y ait équilibre et titre au brome. Il constate que l'addition de brome à la solution fait disparaître la coloration, puis que celle-ci réapparaît presque aussitôt, plus vite en solution alcoolique qu'en solution aqueuse ; le dosage doit donc être fait très rapidement ; il est d'ailleurs très difficile en solution alcoolique, d'abord à cause de la rapidité de la réaction, ensuite à cause de la teinte plus prononcée de la solution alcoolique de brome ; aussi les résultats dans ce cas ne sont-ils approchés qu'à 10 p. 100.

Il trouve qu'en ajoutant à une quantité constante d'éther acétylacétique des volumes croissants de chlorure ferrique titré, la proportion d'énol va en augmentant, il en conclut à une action énalisante du réactif.

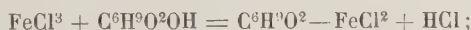
Il applique au système la loi d'action de masse sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \text{C}_{\text{énolate}} &= K_1 \text{C}_{\text{énol anion}} \times \text{C}_{\text{Fe cation}}. \\ \text{C}_{\text{énol non dissocié}} &= K_2 \text{C}_{\text{énol anion}} \times \text{C}_{\text{H cation}}. \\ \text{C}_{\text{énol}} &= K_3 \text{C}_{\text{cétone}}. \end{aligned}$$

Il en déduit :

$$C_{\text{énolate}} = K \frac{C_{\text{Fe cathion}} \times C_{\text{cétone}}}{C_{\text{H cathion}}}$$

C'est-à-dire que la réaction dépend de la présence des ions H ; il admet qu'aux grandes dilutions, la concentration des ions H est donnée par HCl, parce que l'on peut négliger l'hydrolyse ; donc, d'après la réaction :



on aura :

$$C_{\text{énolate}} = C_{\text{H Cl}} = C_{\text{H cathion}},$$

et si on pose :

$$C_{\text{Fe}} = C_{\text{FeCl}_3},$$

on aura :

$$C_{\text{énolate}} = K \sqrt{C_{\text{FeCl}_3} \times C_{\text{cétone}}}.$$

Il mesure la concentration en émol par sa méthode de titrage au brome, et calcule la concentration en émolate par la formule ci-dessus dans laquelle $K = 1,4$; il trouve des valeurs à peu près concordantes pour les faibles concentrations, puis des écarts très sensibles et croissants au fur et à mesure que la concentration augmente. Voici par exemple quelques-uns de ses nombres :

Ether acétylacétique en cmc.	$\frac{N}{10}$ FeCl ₃ en cmc.	Émol % trouvé par titrage au brome	$1,4 \sqrt{C_{\text{FeCl}_3} \times C_{\text{cétone}}}$
20	2	4,5	4,7
20	2,5	5,2	5,2
20	5	7,5	7,5
20	10	9	10,5
15	10	9,1	12
10	15	11,5	17
5	20	12	30

Ces écarts proviennent vraisemblablement des hypothèses faites ; notamment sur la concentration des ions H.

En faisant les expériences à 0° sur les solutions aqueuses, il a pu faire des mesures de vitesse ; il conclut à une réaction monomoléculaire, ce qui veut dire que la vitesse de la réaction de colora-

tion dépend de l'énolisation; enfin il signale que la constante de vitesse est la même en solution $\text{HCl } \frac{\text{N}}{10}$.

Il constate qu'en solution alcoolique, le chlorure ferrique influence catalytiquement l'énolisation; c'est ainsi qu'en titrant de suite une solution alcoolique à laquelle il a ajouté du chlorure ferrique, il trouve 12 p. 100 d'énol, c'est-à-dire la même valeur que sans réactif; après quelques minutes, il trouve 40 p. 100 d'énol, ce qui prouve que le chlorure ferrique favorise l'énolisation.

On voit par cette rapide revue que les résultats connus sur cette réaction sont assez peu nombreux, il était donc indiqué de reprendre son étude par une méthode nouvelle; les titrages chimiques dans des réactions aussi rapides sont toujours sujets à caution; les mesures physiques présentent l'avantage de ne pas modifier l'équilibre: parmi celles-ci la méthode de choix consiste évidemment à employer le spectrophotomètre qui est bien supérieur au colorimètre, car il permet de faire les mesures dans un domaine où l'absorption du chlorure ferrique est négligeable, et donne par suite une précision supérieure.

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

APPAREIL ET TECHNIQUE

Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre Féry dont la description a été donnée en son temps par l'auteur (51) ; c'est pourquoi nous ne le décrirons pas.

Étalonnage du spectrophotomètre.

Le tambour du spectrophotomètre dont la rotation permet de faire varier la couleur de la lumière monochromatique employée étant gradué en divisions arbitraires, il y avait lieu d'étalonner l'appareil en longueurs d'onde.

A cet effet, nous avons disposé devant le spectrophotomètre un bec Bunsen dont nous avons coloré la flamme par des sels métalliques appropriés, suivant la méthode connue ; les résultats obtenus furent les suivants :

Métal.	Longueur d'onde en microns.	Division du tambour.
Rubidium	0,420	410
Strontium	0,461	476,5
Thallium	0,535	234,5
Sodium	0,589	233,5
Calcium	0,649	277
Lithium	0,674	293,0

En construisant la courbe correspondante sur une grande échelle, il nous a été possible de déterminer avec assez de précision les longueurs d'onde correspondant aux principales divisions du tambour. On trouvera les résultats obtenus, à propos du spectre d'absorption de la combinaison ferrique (voir p. 26).

Éclairage.

Les expériences préliminaires nous ont montré qu'en éclairant l'appareil avec une lampe à incandescence, même en verre opale, il était assez difficile d'obtenir un zéro fixe, celui-ci se modifiant lorsque la lampe subissait de petits déplacements dans une direction perpendiculaire à l'axe de l'appareil. Pour éviter cet inconvénient, nous nous sommes servi comme source de lumière d'une lampe à incandescence pour projection de 100 bougies à réflecteur métallique, et nous avons disposé dans la fente du spectrophotomètre un écran diffusant; nous n'avons, dans ces conditions, jamais observé de déplacement de zéro.

Cuves d'absorption.

Nous avons fait construire des cuves à faces parallèles en crown : leurs parois avaient même épaisseur, elles avaient toutes la même longueur 48 mm., leurs largeurs avaient été choisies de 8 mm., 16 et 32 mm., ce qui permettait de faire des expériences en solution concentrée (cuve de 8 mm.), et en solution diluée (cuve de 32 mm. ou longueur 48 mm.); elles furent toutes soigneusement vérifiées : pour cela, l'appareil étant réglé à vide, nous nous sommes assuré qu'en disposant une cuve vide sur chacun des faisceaux on ne modifiait pas le réglage, ceci pour plusieurs régions du spectre; enfin, nous avons vérifié qu'une cuve de 32 mm. donnait pour la même solution une absorption double de celle de 16 et quadruple de celle de 8.

Lectures et précision de l'appareil.

Pour toutes les mesures nous avons disposé sur l'un des faisceaux une cuve vide; la solution colorée étant placée dans une cuve traversée par l'autre faisceau, la lecture était faite deux fois; les

cuves étaient ensuite interchangées, les mesures faites à nouveau, et nous prenions la moyenne des quatre résultats ; c'est toujours cette moyenne qui sera donnée dans la suite.

Il est évident que toute incertitude sur la position du zéro était ainsi écartée ; en outre, les mesures étant toutes faites en double pour chaque position, nous étions averti lorsqu'une erreur s'était produite dans l'égalisation des intensités des deux plages. S'il y avait doute, nous recommencions une troisième fois la mesure.

Les déplacements du compensateur étaient mesurés sur une graduation comprenant 30 divisions de chaque côté du zéro ; très-souvent, nous avons obtenu des résultats concordant à un ou deux dixièmes de division près, surtout dans la partie moyenne du spectre ; aux deux extrémités les lectures sont beaucoup plus difficiles, l'œil étant peu sensible aux radiations violettes ou rouges, de sorte que les écarts pouvaient atteindre une division.

D'une façon générale, on peut admettre en moyenne une précision d'une demi-division.

Nous avons fait les mesures d'absorption pour les divisions 230 et 250 du tambour correspondant à $\lambda = 5275 \text{ \AA}$, et $\lambda = 5625 \text{ \AA}$. C'est, en effet, pour la région correspondant à la première radiation que la sensibilité est maxima ; d'autre part, pour la seconde radiation, l'absorption étant moindre, on pouvait pousser plus loin les mesures dans le cas de solutions concentrées.

Enfin les mesures ont été faites en général pour une épaisseur de 16 mm. ; lorsque la solution était trop étendue, nous prenions la cuve de 32, et nous divisons par 2 le résultat afin de rapporter à 16 mm. ; pour une solution trop concentrée, nous prenions la cuve de 8, et nous multiplions le résultat par 2, afin d'avoir des nombres comparables.

Tous les résultats que nous indiquerons au cours de ce travail correspondent à une épaisseur de 16 mm.

Préparation des solutions.

Les solutions d'éther acétylacétique ont été préparées par pesées, de façon à obtenir, suivant les cas, des solutions N

ou $\frac{N}{10}$.

Le chlorure ferrique était dissous en proportion quelconque, et nous équilibrons ensuite à $\frac{N}{10}$ par titrage à l'iodure de potassium et à l'hyposulfite.

A partir de ces solutions, nous avons préparé toutes les solutions plus étendues dont nous avons eu besoin.

CHAPITRE II

ACTION DU CHLORURE FERRIQUE ANHYDRE SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE PUR

L'éther acétylacétique provenant de la maison Poulenc a été desséché sur du sulfate de sodium anhydre, puis distillé dans le vide, et nous avons conservé seulement le deuxième tiers de la distillation, passant à une température d'ébullition rigoureusement fixe qui était de 81° sous 23 mm. Cette distillation, ainsi que toutes celles que nous avons eu à faire au cours de nos recherches, se faisait avec rentrée d'azote sec, et l'opération terminée, l'appareil était rempli du même gaz. Lorsqu'un échantillon était épuisé, nous nous assurons, en répétant quelques expériences déjà faites avec le précédent, que le suivant présentait exactement les mêmes propriétés.

Le chlorure ferrique qui provenait également de la maison Poulenc était du chlorure ferrique anhydre, ce qui fut vérifié par des expériences préliminaires.

Spectre d'absorption de la combinaison ferrique.

Les expériences ont été faites sur une cuve d'épaisseur 8 mm. dans laquelle nous avons mis de l'éther acétylacétique pur coloré par une goutte de chlorure ferrique en solution étherée; cet éther acétylacétique avait été distillé la veille, et nous avons attendu quelques heures avant de faire la mesure, afin d'être certain que l'équilibre était atteint. Nous avons alors étudié le spectre d'absorption en mesurant les déplacements du compensateur pour les

divisions du tambour de 10 en 10. Nous donnons ci-dessous les résultats :

Divisions du tambour.	Longueurs d'onde correspondantes.	Déplacements du compensateur.
130	4275 A.	12,9
140	4330	13,3
150	4400	13,7
160	4470	14,2
170	4555	14,8
180	4655	15,6
190	4750	16,5
200	4865	17,5
210	4985	16,6
220	5120	15
230	5275	13,1
240	5445	10,5
250	5625	9,2
260	5820	7,5
270	6030	5,3
280	6270	3,7
290	6590	2,3
300	7080	1,1

Ces résultats sont représentés par la courbe ci-contre (fig. 1).

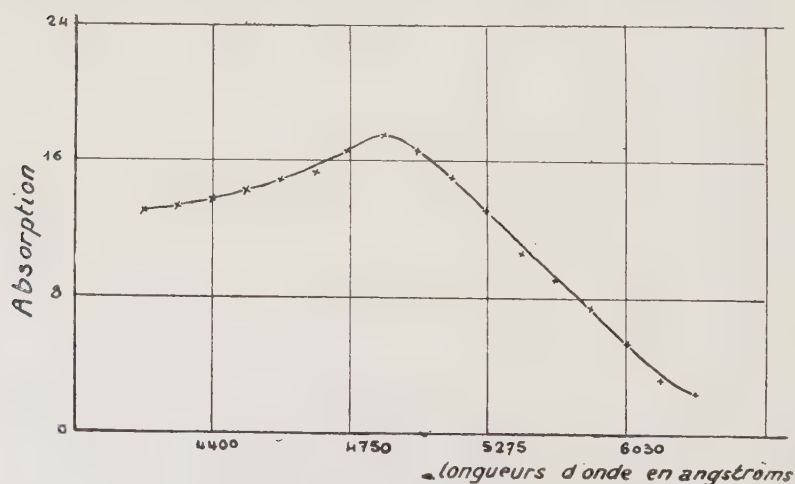


FIG. 1. — Spectre d'absorption de l'énolate de fer en l'absence de solvant.

Sur cette courbe comme sur toutes les autres courbes analogues, nous avons porté les longueurs d'onde en abscisses mais sans pro-

portionnalité, l'échelle adoptée étant de 0,5 cm. pour 10 divisions du tambour ; il en résulte que la courbe représente le spectre d'absorption réellement observé dans l'appareil. Si nous avons porté en abscisses des longueurs proportionnelles aux longueurs d'onde, la figure aurait représenté le spectre d'un réseau.

On voit que le spectre d'absorption est formé d'une bande large, le maximum se trouvant dans le bleu vert.

CHAPITRE III

ACTION DU CHLORURE FERRIQUE SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE EN SOLUTION DANS L'EAU

Influence de la distillation de l'eau.

Nous avons d'abord fait une série d'expériences préliminaires afin de voir si la nature des précautions prises dans la préparation de l'eau distillée avait une influence sur les résultats. A cet effet, nous avons comparé la coloration obtenue à partir de solutions préparées avec de l'eau distillée une seule fois, et de l'eau distillée deux fois, dont une sur permanganate ; les résultats obtenus ont été concordants pour montrer qu'il suffisait de distiller l'eau une seule fois. Voici d'ailleurs les résultats de deux séries d'expériences prises au hasard :

Solution E _A (1)	$\frac{N}{50}$	40 cmc.
Solution FeCl ³	$\frac{N}{50}$	40 cmc.
Eau distillée		5 cmc.

Longueur d'onde.		Eau distillée une fois.	Eau distillée deux fois.
1 ^{re} expérience.	5275 Å.	23	22,9
	5625	20,4	20,2
2 ^e expérience. .	5275	22,9	22,9
	5625	20,4	20,4

1. Pour abrégé, nous désignerons très souvent l'éther acétylacétique par E_A.

On voit que la concordance est complète, aussi nous sommes-nous servi dans toutes nos expériences d'eau distillée une seule fois.

Spectre d'absorption.

Pour faire l'étude du spectre d'absorption, nous avons examiné la solution préparée en mélangeant :

$$15 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{40} + 1 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{50} + 9 \text{ cmc. eau distillée.}$$

Cette solution contenant très peu de chlorure ferrique, on pouvait considérer comme négligeable l'absorption correspondant à celui-ci, ainsi que nous nous en sommes rendu compte directement.

La température étant de 20° , nous avons obtenu les résultats suivants :

Longueurs d'onde.	Déplacements du compensateur (absorption).
4400	40,2
4470	41
4555	42
4655	43,5
4750	45,9
4865	48,5
4985	49,2
5120	48,4
5275	48,7
5445	46
5625	45,3
5820	42,9
6030	41,3
6270	8,5
6590	5,3
7080	2,5

Ces résultats sont représentés sur la courbe de la figure 2 : on voit que ce spectre présente les mêmes caractères que ceux que donne la combinaison en l'absence de solvant.

Variations réciproques des concentrations.

Pour faire cette étude, nous avons pris des volumes variables de $FeCl^3 \frac{N}{50}$ et $E_A \frac{N}{50}$ de façon que le mélange soit au total de 25 cmc.,

chaque centimètre cube représentait donc pour chaque solution

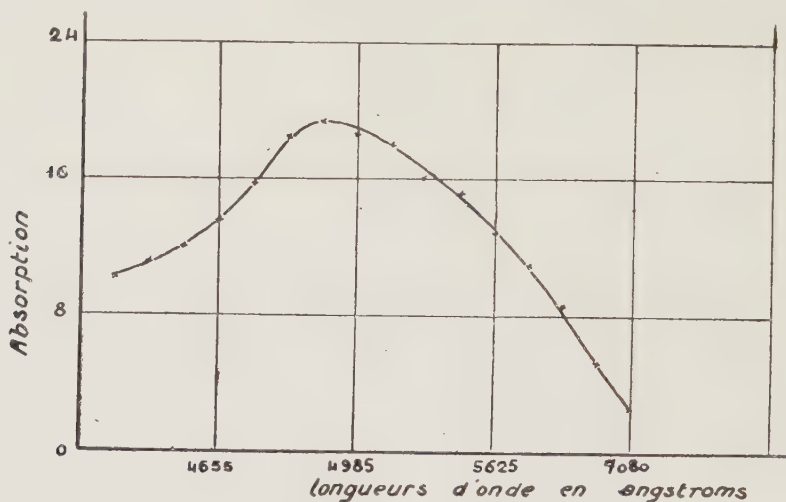


FIG. 2. — Solution aqueuse : spectre d'absorption.

$\frac{1}{50.000}$ de molécule-gramme. Voici les résultats obtenus pour une épaisseur $e = 16$ mm. à la température de 16° .

$\frac{e}{\lambda}$ $\frac{N}{50}$ en cmc.	$\frac{FeCl^3}{N}$ $\frac{50}$ en cmc.	DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275 \text{ Å.}$	$\lambda = 5625 \text{ Å.}$
24,5	0,5	3,8	2,5
24	1	7	5,4
23	2	11,1	9,4
22	3	18,2	15,3
21	4	22,4	18,8
20	5	24,9	20,7
17,5	7,5	30	25
15	10	28,5	23,2
10	15	22,2	18,4
5	20	13,1	10,3
1	24	4	2,2

Ces résultats sont représentés par les courbes ci-contre (voir fig.3).

On reconnaît par l'examen de ces courbes que pour les très faibles concentrations en $FeCl^3$, il paraît y avoir à peu près pro-

portionnalité, puis la coloration augmente beaucoup moins vite que la teneur en FeCl_3 pour passer par un maximum ; ce maximum se produisant pour une concentration en FeCl_3 plus de moitié inférieure à celle de l'éther, la décoloration décroît ensuite assez vite.

Il est évident que la coloration observée est le résultat d'un équilibre entre la cétone, l'énol, le chlorure ferrique et la combinaison ferrique. Nous verrons plus loin que l'acide chlorhydrique diminue le pourcentage de la combinaison : ceci explique la position du maximum que nous venons de signaler, puisqu'il s'en forme dans la réaction.

Concentration constante en chlorure ferrique.

Il y avait lieu de voir si le début de la courbe présentait une partie rectiligne, c'est-à-dire si de très faibles quantités de chlorure

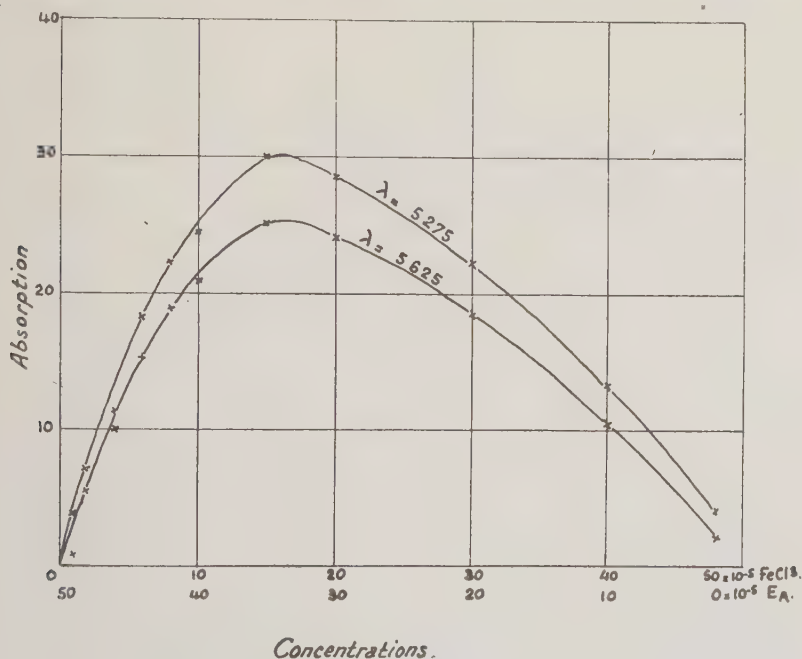


FIG. 3. — Solutions aqueuses : variations réciproques des concentrations.

ferrique en présence de grosses quantités d'éther acétylacétique donnaient une coloration d'intensité proportionnelle à la concen-

tration en FeCl_3 : à cet effet, nous avons fait toute une série d'expériences pour des quantités constantes de FeCl_3 qui, exprimées en molécules¹ contenues dans 25 cmc. étaient respectivement égales à :

$$\begin{array}{cccccc} 5 \cdot 10^{-5} & 2 \cdot 10^{-5} & 10^{-5} & 0,4 \cdot 10^{-5} & 0,2 \cdot 10^{-5} \\ & 10^{-6} & 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.} & & \end{array}$$

Les solutions étaient préparées en ajoutant au chlorure ferrique des quantités variables de solution d'éther acétylacétique $\frac{N}{10}$, et complétant à 25 cmc. avec de l'eau distillée.

Nous donnons ci-après les résultats obtenus pour chacune de ces concentrations, toute cette série d'expériences ayant été réalisée à une température de 16°.

	ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE en mol. dans 25 cmc. 10^{-4} mol. = 1 cmc. sol. $\frac{N}{10}$	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
1 ^{re} expérience : FeCl_3 constant $5 \cdot 10^{-5}$ mol. (0,5 cmc. solution $\frac{N}{10}$)	$0,25 \cdot 10^{-4}$	1	0,7
	0,5 —	2,4	1,9
	1 —	4,6	3,9
	2,5 —	12,6	11
	5 —	20	17,1
	10 —	30	25,2
	15 —	38,4	33
2 ^e expérience : FeCl_3 constant $2 \cdot 10^{-5}$ mol. (1 cmc. solution $\frac{N}{50}$)	20 —	45	38
	24,5 —	46,8	38,4
	$0,5 \cdot 10^{-4}$	1	0,5
	1 —	1,2	0,8
	2 —	5,8	4
	5 —	10,2	8
	10 —	14,9	12
	20 —	21,2	17,5
	22 —	22,8	18,1
	24 —	24	19

1. Pour abrégér, nous remplacerons dans tout ce qui suit le terme molécule-gramme par molécule.

	ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE en mol. dans 25 cmc. 10^{-4} mol. = 1 cmc. sol. $\frac{N}{10}$	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,9	0,6
3 ^e expérience :	1 —	1,2	1
FeCl ³ constant	2 —	3	1,5
10^{-5} mol.	5 —	6,4	5
(0,5 cmc. solution $\frac{N}{50}$)	10 —	9,2	7,8
	20 —	13,2	9,7
	22 —	13,2	10,2
	24 —	13,8	10,7
4 ^e expérience :	$2 \cdot 10^{-4}$	0,1	0
FeCl ³ constant	5 —	1,5	0,8
$4 \cdot 10^{-6}$ mol.	10 —	3,1	1,9
(2 cmc. solution $\frac{N}{500}$)	20 —	6,7	4,8
	23 —	6,8	4,9
5 ^e expérience :	$5 \cdot 10^{-4}$	0,6	0,2
FeCl ³ constant	10 —	2	1,5
$2 \cdot 10^{-6}$ mol.	20 —	3,3	2,3
(1 cmc. solution $\frac{N}{500}$)	24 —	3,3	2,4
6 ^e expérience :	$2 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,2
FeCl ³ constant	5 —	0,9	0,5
10^{-6} mol.	10 —	2	1,2
(0,5 cmc. solution $\frac{N}{500}$)	20 —	2	1,2

Ces résultats sont d'ailleurs représentés par les courbes de la figure 4, qui sont relatives à $\lambda = 5275$.

On voit que, dans chacun des cas étudiés, la quantité de combinaison formée ne croit pas proportionnellement à la teneur en éther acétylacétique, mais moins vite que celle-ci, ce qui s'explique

par l'existence de phénomènes d'équilibre chimique. On reconnaît ensuite que chaque courbe tend à devenir parallèle à l'axe des abscisses, mais ceci n'est bien visible que pour les plus faibles concentrations en chlorure ferrique : l'existence de ce palier s'explique en admettant que, pour des concentrations en éther acétylacétique grandes par rapport à la teneur en chlorure ferrique, celui-ci est

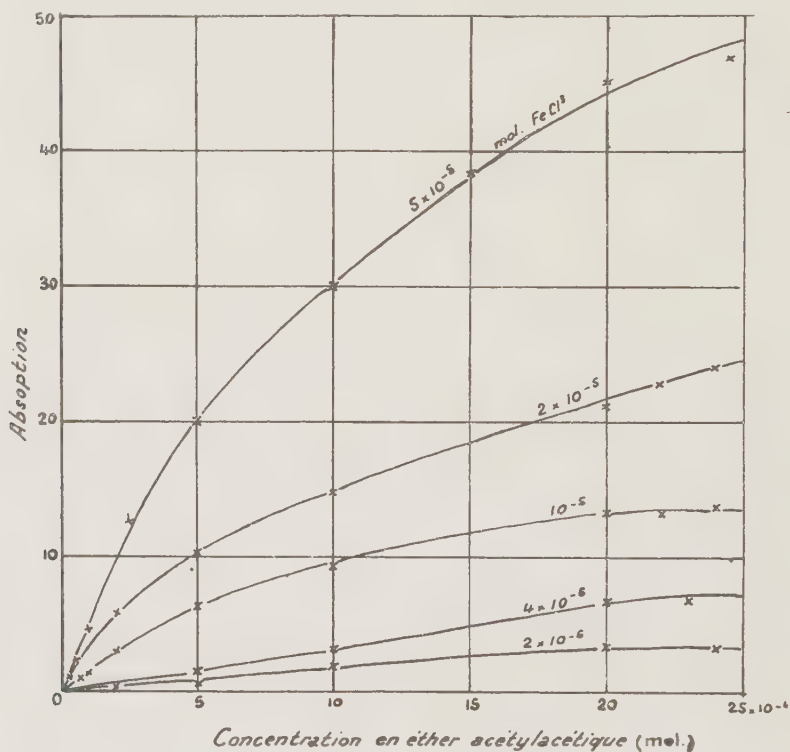


FIG. 4. — Solutions aqueuses : concentration constante en chlorure ferrique.

totalelement combiné et l'on conçoit que, dans ces conditions, une nouvelle addition d'éther ne donnera rien.

D'ailleurs, dans les expériences faites, cet état de saturation n'a pas été atteint pour les concentrations les plus élevées en chlorure ferrique que nous avons employées; s'il en était ainsi, il y aurait, en effet, proportionnalité entre ces concentrations et les maxima observés. On reconnaît que cette condition n'est pas réalisée en reprenant les nombres maxima :

NOMBRE DE MOLÉCULES de chlorure ferrique	ABSORPTION LA PLUS ÉLEVÉE	
	$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
$5 \cdot 10^{-5}$	46,8	38,4
$2 \cdot 10^{-5}$	24	19
10^{-5}	13,8	10,7
$4 \cdot 10^{-6}$	6,8	5
$2 \cdot 10^{-6}$	3,3	2,5
10^{-6}	2	1,2
$0,5 \cdot 10^{-6}$	1,2	0,6

Il faudrait évidemment des concentrations plus élevées en E_A , condition impossible à réaliser, la solubilité de l'éther acétylacétique dans l'eau ne permettant pas de préparer des solutions de concentration supérieure à $\frac{N}{10}$.

Concentration constante en éther acétylacétique.

Il était tout naturel d'étudier ce cas qui est l'inverse du précédent : la méthode employée a été la même ; les concentrations constantes d' E_A utilisées ont été respectivement de 10^{-4} et $2 \cdot 10^{-4}$ molécules dans 25 cmc. de solution.

Voici les résultats obtenus à une température de 16° :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE

E_A constant 10^{-4} mol. $\left(5 \text{ cmc. sol. } \frac{N}{50} \right)$.

E_A en molécules	$FeCl^3$ en molécules	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
10^{-4}	$0,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,1
—	1 —	1,7	0,5
—	2 —	3	1,9
—	4 —	5	4
—	10 —	8,1	6,7
—	20 —	11,1	9,3
—	30 —	12,5	10
—	40 —	13,8	10,8
—	50 —	15,8	11,4
—	100 —	18,7	13,5
—	200 —	24	17,5

DEUXIÈME EXPÉRIENCE

E_A constant $2 \cdot 10^{-4}$ mol. $\left(10 \text{ cmc. sol. } \frac{N}{50} \right)$.

E_A en molécules	$FeCl^3$ en molécules	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
$2 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,6
—	1 —	3	1,6
—	2 —	5,5	4
—	4 —	8,5	7,3
—	10 —	15	12,7
—	20 —	19,6	17
—	30 —	23	20,4
—	40 —	25	20,5
—	50 —	25,2	19,8
—	100 —	31,8	26
—	200 —	37,6	27,4

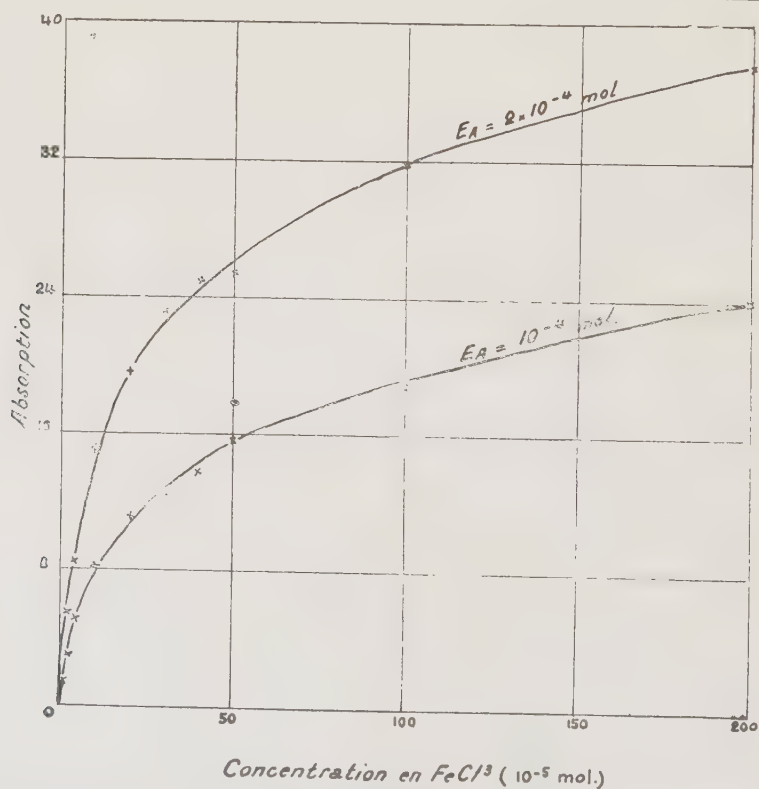


FIG. 5. — Solutions aqueuses : concentration constante en éther acétylacétique.

On voit qu'on n'arrive pas à un maximum, donc il n'y a pas saturation pour ces concentrations en chlorure ferrique (voir les courbes sur la figure 5).

Influence de la dilution.

L'influence de la dilution a été étudiée en dissolvant les mêmes quantités d'E_A et de FeCl³ dans les volumes croissants d'eau et en mesurant l'absorption sous l'épaisseur constante de 16 mm.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE

$$E_A \frac{N}{50} = 22 \text{ cmc.}$$

$$FeCl^3 \frac{N}{50} = 3 \text{ cmc.}$$

VOLUME TOTAL de la solution en cmc.	ABSORPTION	
	$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
25	47	43,9
50	6	5
100	2,3	4,4

DEUXIÈME EXPÉRIENCE

$$E_A \frac{N}{50} = 20 \text{ cmc.}$$

$$FeCl^3 \frac{N}{50} = 3 \text{ cmc.}$$

VOLUME TOTAL de la solution en cmc.	ABSORPTION	
	$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
25	24,9	19,9
50	8,8	7,2
100	3,5	2,3

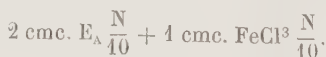
On voit très nettement qu'au fur et à mesure que l'on étend la solution, la concentration de la combinaison diminue plus vite que celle des corps réagissants. Par exemple, lorsqu'on passe dans la 1^{re} expérience du volume 25 au volume 50, ce qui correspond à une dilution égale à 1/2, l'absorption passe de 17 à 6, c'est-à-dire à un nombre peu supérieur au tiers.

Donc, la dilution diminue considérablement le pourcentage de combinaison ferrique; ce résultat s'explique; nous verrons plus loin que la présence des ions H diminue la coloration: au fur et à mesure que nous étendons, nous favorisons l'hydrolyse et, par suite, la quantité totale d'énolate de fer formé va en diminuant.

Influence des ions H.

On sait que les ions H diminuent la concentration de l'énol, les ions OH au contraire l'augmentent.

Nous nous sommes proposé de voir si ces résultats se retrouveraient par l'étude de la combinaison ferrique. A cet effet, nous avons préparé par titrage une série de solution $\frac{N}{10}$ acides et basiques, et nous avons ajouté des volumes croissants de ces solutions au mélange formé par :



en complétant chaque fois à 25 avec de l'eau distillée.

Nous avons essayé les acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique, azotique, phosphorique, borique, acétique, tartrique et oxalique. Les acides phosphorique, tartrique et oxalique ayant complètement détruit la combinaison, il n'y a pas lieu de les retenir.

En ce qui concerne les bases, nous avons étudié l'action de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant pour les solutions acides, ces expériences ayant été réalisées à la température de 16°.

INFLUENCE DES IONS H

$\left(2 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{10} + 1 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{10} + \text{solution acide} + \text{eau q. s. 25} \right)$.

ACIDE en molécules	HCl		HBr		SO ⁴ H ²		NO ³ H		CH ³ -CO ² H		BO ³ H ¹	
	5275	5625	5275	5625	5275	5625	5275	5625	5275	5625	5275	5625
0	13,8	10,6	13,8	10,6	13,8	10,6	13,8	10,6	13,8	10,6	13,8	10,6
0,5.10 ⁻⁴	11,1	9,6	11	8,8	9,1	8	10,8	9,4	12,9	10,5		
1	9,1	7,1	9,2	6,5	7,5	6,3	9,7	7,5	12,6	10,3	13,3	10,5
1,5	7,5	6,2										
3	5,7	3,2	4,3	3	3,5	1,5	5,4	4,5	11,1	9,2	13,2	10,5
5	3,8	2,8	3	2	0	0	4,2	3,6	10,2	8,9	13	10,4
10	2	1	1,2	0,7	0	0	2	1,1	8,2	7,6	12,9	10,4
15	0,5	0										
20	0	0	0,6	0,25	0	0	0,9	0,4	7,5	6,7	12,8	10,4

On peut d'ailleurs se rendre compte de ces résultats sur les courbes de la figure 6.

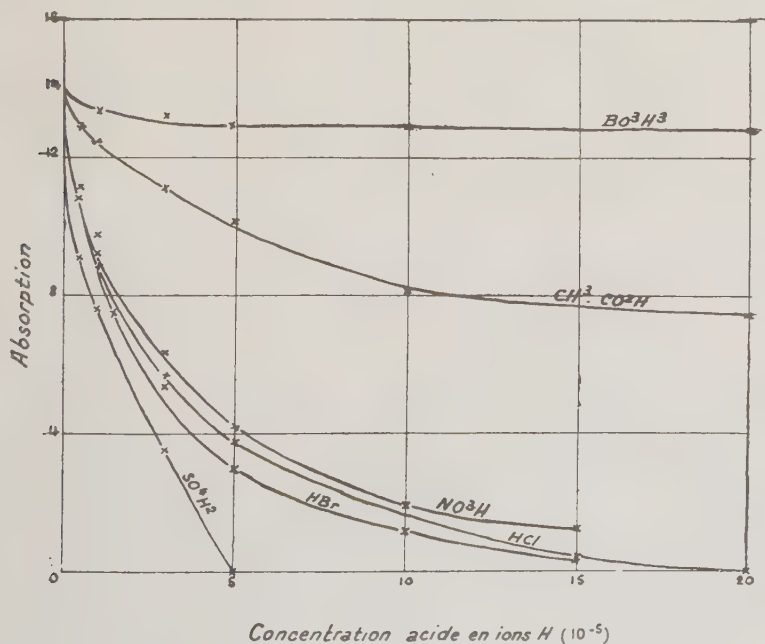


FIG. 6. — Solutions aqueuses : influence des ions H.

On voit que pour les acides chlorhydrique, bromhydrique et azotique qui sont également forts, c'est-à-dire qui donnent le même nombre d'ions H à égalité de concentration, l'effet est à peu près le même; il est plus grand pour l'acide sulfurique, c'est-à-dire que, dans ce dernier cas, une réaction chimique se superpose à l'action des ions H.

En ce qui concerne les acides faibles : acétique et borique, on voit que leur action est nettement moins marquée, leur coefficient de dissociation étant beaucoup moins élevé; en particulier, pour l'acide borique qui est très peu dissocié, l'action est sensiblement nulle.

Voici maintenant les résultats obtenus avec les solutions basiques :

$$2 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{10} + 4 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{10} + \text{solution} + \text{eau q. s. } 25 \text{ cmc.}$$

Ions OH	KOH		NaOH		NH ⁴	
	5275	5625	5275	5625	5275	5625
0	13,8	10,6	13,8	10,6	13,8	10,6
1 . 10 ⁻⁵	15,4	12,4	14,8	11,4	14,1	11,5
2 —	15,1	12,3	14,3	11,6	13,8	11,6
3 —	14,3	11,2	»	»	»	»
4 —	15	11,2	14,3	11,6	14,2	11,8
5 —	16,4	12,5	15,5	12	16,9	12,4
10 —	17	12,3	15,4	11,6	18,5	14
	opalescence		opalescence		opalescence	
15 —	17,2	»	»	»	»	»
	opalescence		opalescence		opalescence	
20 —	19	12,2	»	»	18,5	13
	opalescence		opalescence		opalescence	

Bien que ces résultats soient moins nets que les précédents, on voit qu'il y a augmentation de la concentration en émol : celle-ci est à peu près la même, quelle que soit la base employée. Les ions OH agissent évidemment par neutralisation, d'une part, des ions H préexistants dans la solution par suite de l'hydrolyse du chlorure ferrique, et d'autre part de ceux qui se forment au fur et à mesure que la réaction se produit. Nous avons d'ailleurs cons-

taté que, pour neutraliser 2 cmc. de $\text{FeCl}_3 \frac{\text{N}}{10}$, il fallait ajouter 5,7 cmc. de soude $\frac{\text{N}}{10}$. Dans les expériences indiquées ici, on observe une opalescence due à une précipitation de l'hydrate pour 10 cmc. et pas d'opalescence pour 5, ces nombres comprennent la limite 5,7 ; on ne peut déterminer exactement le seuil de l'opalescence, qui doit être supérieur à 5,6, puisqu'il faut, en outre, neutraliser les ions H formés pendant la réaction.

Expériences en solution acide.

Cette influence retardatrice des ions H peut encore se manifester autrement : nous avons refait la série des expériences précé-

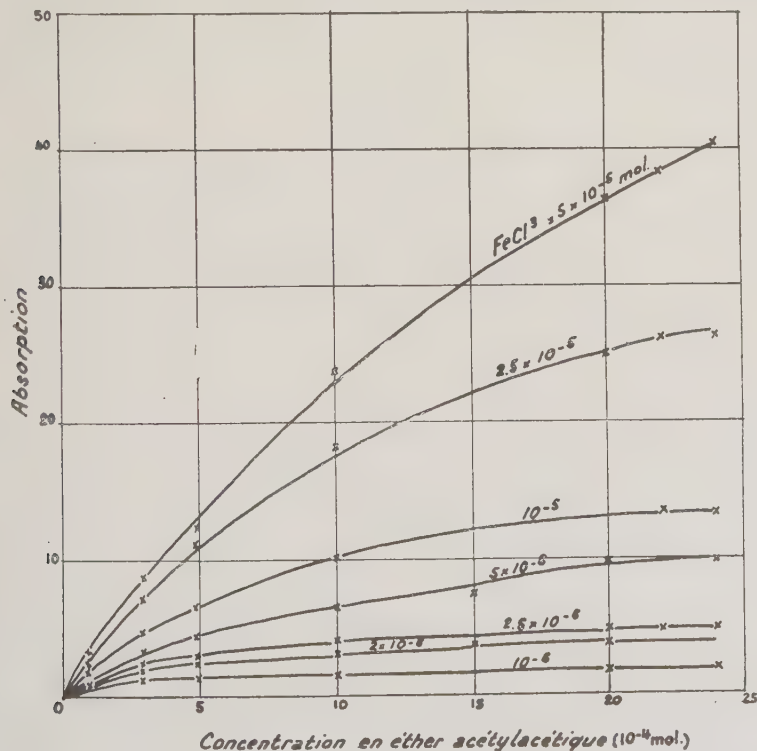


FIG. 7. — Solutions acides : concentration constante en chlorure ferrique.

dentes à partir d'une solution de chlorure ferrique $\frac{\text{N}}{10}$ préparée par

dissolution d'un fil de clavecin dans l'acide chlorhydrique, puis traitée suivant la méthode ordinaire par une quantité suffisante de perchlorate de potassium. Pour neutraliser 2 cmc. $\frac{N}{10}$ de la solution obtenue, il était nécessaire d'employer 10 cmc. de NaOH $\frac{N}{10}$ au lieu des 5,7 cmc. qu'il nous avait fallu pour la dissolution des cristaux de FeCl_3 , ce qui prouve que la solution était acide.

Nous avons d'abord constaté que, pour obtenir des colorations d'une intensité comparables à celles que donne les solutions de cristaux de FeCl_3 , il était nécessaire de partir de solutions plus concentrées ($\frac{N}{20}$ environ au lieu de $\frac{N}{50}$).

Nous avons ensuite fait varier à la fois la concentration de l' E_A et du chlorure ferrique, conformément aux expériences précédentes. Nous avons obtenu, à la température de 20°, les résultats suivants :

E_A en molécules	FeCl_3 en molécules	ABSORPTION	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
12,5.10 ⁻⁴	0	0	0
12 —	0,5.10 ⁻⁴	24,5	20
11,5 —	1 —	29,6	24
11 —	1,5 —	31,5	25,5
10,5 —	2 —	32	25,9
10 —	2,5 —	29,4	24,2
7,5 —	5 —	21,5	17,2
5 —	7,5 —	12	9,2
2 —	10 —	5,6	3,8
0,5 —	12 —	2,5	1,5
0 —	12,5 —	0,5	0,2

Si l'on compare aux résultats obtenus plus haut à partir des cristaux (voir p. 30), on voit que le maximum est déplacé du côté des faibles concentrations en chlorure ferrique, ce qui s'explique par l'action des ions H que contient la dissolution.

Si, maintenant, on étudie l'influence d'une concentration croissante de E_A sur une quantité constante de FeCl_3 , on obtient des

résultats analogues à ceux qu'avaient donnés les solutions de cristaux, résultats qui sont représentés par les courbes de la figure 8, courbes qui correspondent respectivement à des quantités de chlorure ferrique de 5×10^{-5} mol.; $2,5 \times 10^{-5}$ mol.; 10^{-5} mol.; 5×10^{-6} mol.; $2,5 \times 10^{-6}$ mol.; 2×10^{-6} et 1×10^{-6} mol. contenus dans 25 cmc. à la température de 18° .

L'examen des courbes (voir fig. 7) dispense de reproduire les nombres. Comme plus haut, il ne paraît y avoir de saturation que pour les très faibles concentrations en FeCl_3 , car c'est seulement dans ce cas que les courbes présentent une partie rectiligne. Voici d'ailleurs les maxima observés dans chacun des cas.

Concentration du FeCl_3 en molécules	MAXIMUM OBSERVÉ POUR LA RAIE	
	$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
$5 \cdot 10^{-5}$	40,4	32,4
$2,5 \cdot 10^{-5}$	26,2	21,5
10^{-5}	13,2	9,5
$5 \cdot 10^{-6}$	9,5	6,1
$2,5 \cdot 10^{-6}$	4,9	3,1
$2 \cdot 10^{-6}$	3,8	2,6
10^{-6}	1,6	1,1

Ces nombres sont à peu près d'accord avec ceux obtenus à partir des cristaux (voir p. 34). Il est difficile d'affirmer qu'ils correspondent à une saturation : s'il en était ainsi, 10^{-5} molécules de la combinaison d'énol et de chlorure ferrique produiraient une absorption correspondant à 13 divisions pour la raie 5275. Nous verrons plus loin qu'en solution dans l'alcool un même nombre de molécules donne une absorption de 24 divisions; dans ce cas, étant données les très grandes concentrations d'énol employées, il nous sera possible d'affirmer que tout le chlorure ferrique est pratiquement entré en combinaison; il n'en est pas de même ici, de sorte que nous n'avons pas de moyen de connaître avec certitude la concentration de la combinaison colorée. D'ailleurs, les calculs que nous ferons à propos de l'alcool (voir p. 59) ne seraient pas possibles ici, car il y a lieu de tenir compte de la concentration en ions H que nous ne connaissons pas.

A ce point de vue, nous ne suivrons pas les conclusions de Meyer qui admet que la concentration des ions H est celle de l'acide chlorhydrique qui se forme dans la réaction. Il y a lieu, en effet, de tenir compte de l'hydrolyse du chlorure ferrique et il

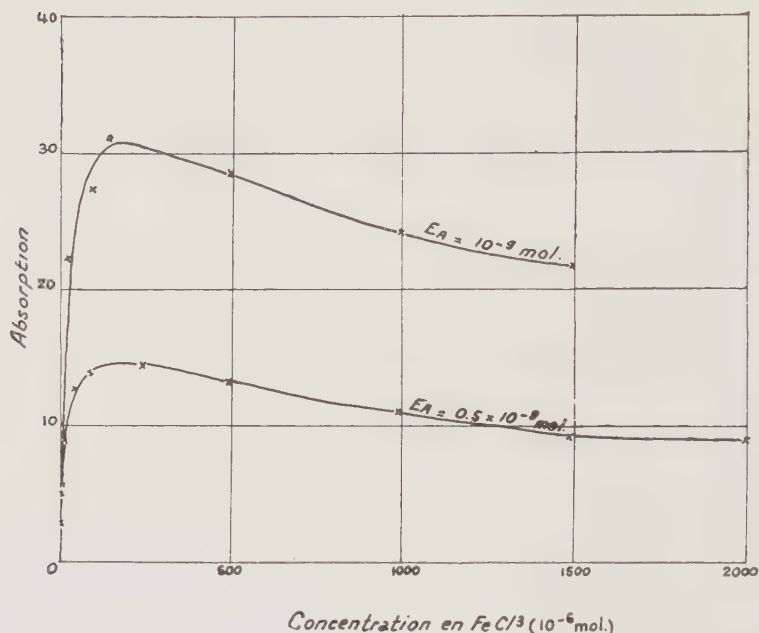


FIG. 8. — Solutions acides : concentration constante en éther acétylacétique.

faudrait faire la mesure du p_H pour avoir un renseignement certain.

Enfin, pour poursuivre la comparaison (voir p. 36), nous avons étudié l'influence d'une quantité croissante de FeCl₃ sur une quantité constante d'E_A. On voit les résultats sur les courbes ci-contre (fig. 8); elles correspondent à des concentrations constantes :

l'une, 10 cmc. E_A $\frac{N}{10}$, soit 10^{-3} mol.,

l'autre, 5 cmc. E_A $\frac{N}{10}$, soit $0,5 \times 10^{-3}$ mol.

à la température de 20°.

On observe un maximum : la diminution de coloration qui suit correspond évidemment à une action retardatrice des ions H, dont la concentration augmente avec la teneur en chlorure ferrique. Ce maximum n'avait pas été observé dans le cas des cristaux de FeCl_3 pur : nous avons d'ailleurs constaté sa disparition par addition de soude, celle-ci neutralisant évidemment l'acide chlorhydrique dissous.

En résumé, nous avons pu observer, en employant l'eau comme solvant, que le chlorure ferrique exerce une action émolisante sans qu'il nous soit possible de donner de chiffres pour les raisons indiquées plus haut : nous avons constaté, en outre, que la dilution faisait reculer la réaction. L'influence des ions H est extrêmement nette, ainsi que l'avaient déjà montré divers auteurs. En ce qui concerne la température, son influence est peu sensible : des expériences faites sur des solutions identiques pour des températures variant de 2° ou 3° ne nous ont pas donné de différences appréciables. Les expériences sur de grands écarts de température n'ont pas été possibles : on ne peut pas songer, en effet, à opérer à une température inférieure à celle du laboratoire, car la buée qui recouvrirait les cuves empêcherait toute mesure ; quant aux températures supérieures, nous avons constaté qu'en maintenant la solution quelques heures à 35° la couleur disparaissait : cette destruction de la combinaison rendait toute comparaison impossible, aussi avons nous résolu de nous borner à ces expériences dans le cas de l'eau et d'entreprendre une série de mesures dans le solvant alcool, mesures qui vont nous permettre d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats.

CHAPITRE IV

ACTION DU CHLORURE FERRIQUE SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE EN SOLUTION DANS L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

L'alcool employé était de l'alcool absolu provenant de la maison Poulenc, alcool que nous avons fait venir au fur et à mesure des besoins; les résultats que nous avons obtenus avec les différentes provisions que nous avons dû faire ont été très concordants; enfin, des expériences préliminaires nous ont convaincu qu'il n'était pas nécessaire de procéder à une dessiccation complémentaire; voici, par exemple, des résultats obtenus comparativement : les solutions étaient à $\frac{N}{100}$ et l'on a pris dans chaque cas les mêmes concentrations, soit :

$$24 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 1 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{1.0}.$$

Solutions dans l'alcool distillé sur BaO { 15,8 divisions ($\lambda = 5275$);
12,3 — ($\lambda = 5625$).

Solutions dans l'alcool Poulenc non rectifié. { 15,4 — ($\lambda = 5275$);
12,2 — ($\lambda = 5625$).

On voit que l'accord est bon et que, par suite, il était inutile de procéder à une nouvelle rectification.

Vitesse de la réaction.

L'expérience montre que la réaction est rapide : la coloration rose apparaît quelques instants après que le mélange des solutions est effectué ; elle augmente d'abord trop vite pour qu'il soit possible de faire des mesures de vitesse ; l'équilibre s'établit ensuite lentement.

Voici, par exemple, les résultats de l'un de ces essais sur une solution obtenue en mélangeant :

$$10 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 2 \text{ cmc. } FeCl_3 \frac{N}{100} + 13 \text{ cmc. alcool (volume total 25 cmc.)}.$$

Les mesures ont été faites pour la raie 5625, la température étant de 21°.

Nous avons obtenu :

Après 1 minute	10,2 divisions;
— 52 minutes	11,2 —
— 3 h. 7 m.	12,2 —
— 22 heures	12,2 —

On voit que l'équilibre est atteint au bout de 3 heures, de sorte qu'en préparant les solutions, la veille, on peut être certain que les résultats obtenus correspondront à un état stationnaire. C'est ce que nous avons toujours fait dans la suite de ces expériences : à cet effet, nous disposions d'un nombre de flacons égal au nombre de solutions de la série d'expériences à réaliser ; ces flacons avaient été soigneusement lavés et séchés pendant au moins six heures à l'étuve à 160°. Les mélanges étaient effectués, à l'aide de pipettes divisées, dans les flacons qui étaient soigneusement bouchés et abandonnés jusqu'au lendemain.

Spectre d'absorption.

Le spectre a été étudié sur une solution formée de :

$$10 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 4 \text{ cmc. } FeCl_3 \frac{N}{100} + 11 \text{ cmc. alcool.}$$

Il présente les mêmes caractères que celui de la combinaison en l'absence de solvant : soit un maximum d'absorption dans la

région moyenne, ainsi qu'en témoignent les résultats suivants :

Longueurs d'onde.	Absorption en divisions du compensateur.
4655 A.	13
4865	17,4
4985	19
5275	19,8
5625	15,1
5820	12,3
6030	9,4
6270	7,2
6590	4
7080	1,4

ces chiffres étant corrigés de l'absorption spécifique du chlorure ferrique, laquelle n'est à considérer que pour les courtes longueurs d'onde. Ces résultats sont représentés sur la courbe de la figure 9.

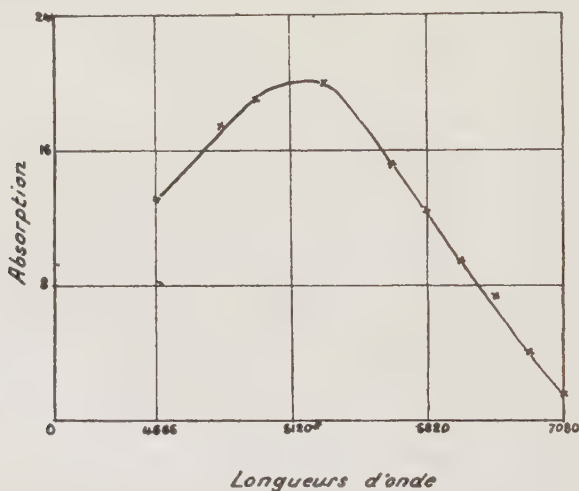


FIG. 9. — Solutions alcooliques : spectre d'absorption.

Variations réciproques des concentrations.

Dans une première série d'expériences, nous avons fait varier à la fois les concentrations de l'éther et du chlorure ferrique, le nombre total des molécules étant maintenu constant. Voici, par exemple, les résultats obtenus en mélangeant des solutions $\frac{N}{100}$ de façon que le volume total soit 25 cmc., c'est-à-dire pour un nombre total de molécules égal à $25 \cdot 10^{-5}$, la température étant de 20°.

EA $\frac{N}{100}$ en molécules	FeCl ³ en molécules	ABSORPTION	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
24 . 10 ⁻⁵	1 . 10 ⁻⁵	15,4	12,5
22 —	2 —	27,3	24,3
20 —	5 —	31,6	27,4
15 —	10 —	38	31,8
12,5 —	12,5 —	38	31,8
10 —	15 —	35	29,2
7,5 —	17,5 —	31,2	26,6
5 —	20 —	27,5	23,5
3 —	22 —	21,2	16,3
2 —	23 —	14,2	11
1 —	24 —	8,7	6,5

Ces résultats sont consignés sur les courbes de la figure 10. Ces courbes présentent les mêmes caractères que celles obtenues dans le

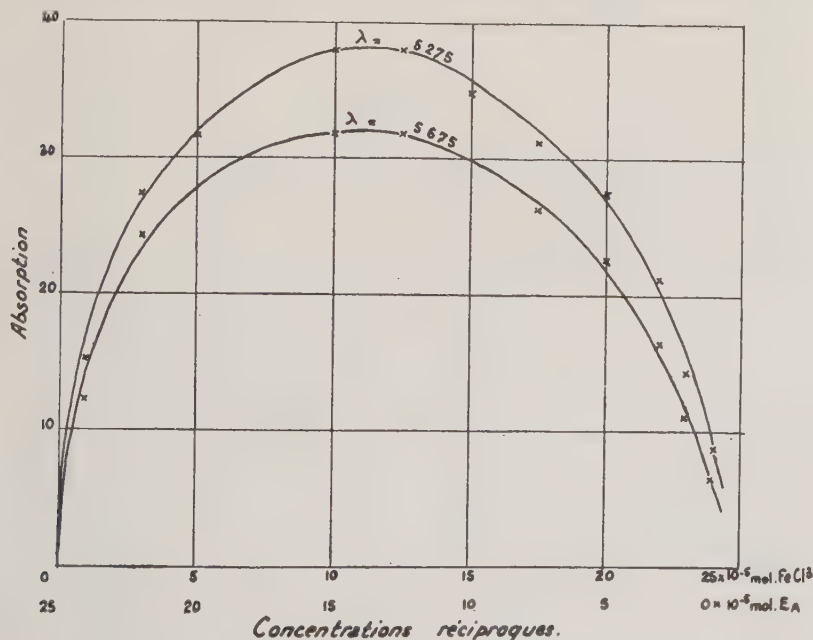


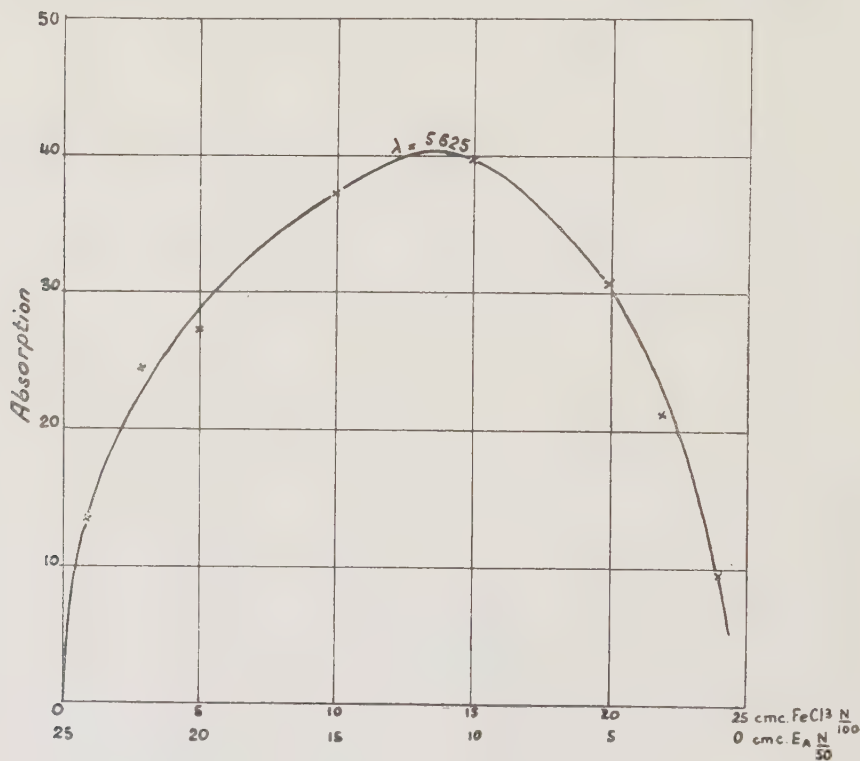
Fig. 10. — Solutions alcooliques : variations réciproques des concentrations.

cas des solutions aqueuses : à l'origine, elles sont près d'être rectilignes et le maximum se produit pour une concentration en chlorure ferrique plus faible que la teneur en EA.

Ce caractère se retrouve toujours ; voici, par exemple, un autre

essai obtenu en mélangeant des solutions $E_A \frac{N}{50}$ avec $FeCl^3 \frac{N}{100}$, à la même température de 20°.

ETHER ACÉTYLACÉTIQUE		$FeCl^3$		ABSORPTION POUR $\lambda = 5625$
cmc. $\frac{N}{50}$	molécules	cmc. $\frac{N}{100}$	molécules	
24	$48,10^{-5}$	1	$1,10^{-5}$	13,4
22	44 —	3	3 —	24,4
20	40 —	5	5 —	27,4
15	30 —	10	10 —	37,4
10	20 —	15	15 —	39,8
5	10 —	20	20 —	31,0
3	6 —	22	22 —	21,0
1	2 —	24	24 —	9,7
0	0 —	25	25 —	0,3



Concentrations réciproques.

FIG. 14. — Solutions alcooliques : variations réciproques des concentrations.

Ces résultats sont reproduits sur la courbe de la figure 11 ; l'abscisse du maximum se trouve déplacée dans le sens que l'on pouvait prévoir.

Nous avons ensuite repris les mêmes expériences que dans le cas de l'eau.

Concentration constante en éther acétylacétique.

Une première série d'expériences fut d'abord effectuée sur des solutions de concentration constante en éther acétylacétique et dont on faisait croître la concentration en chlorure ferrique ; les mesures

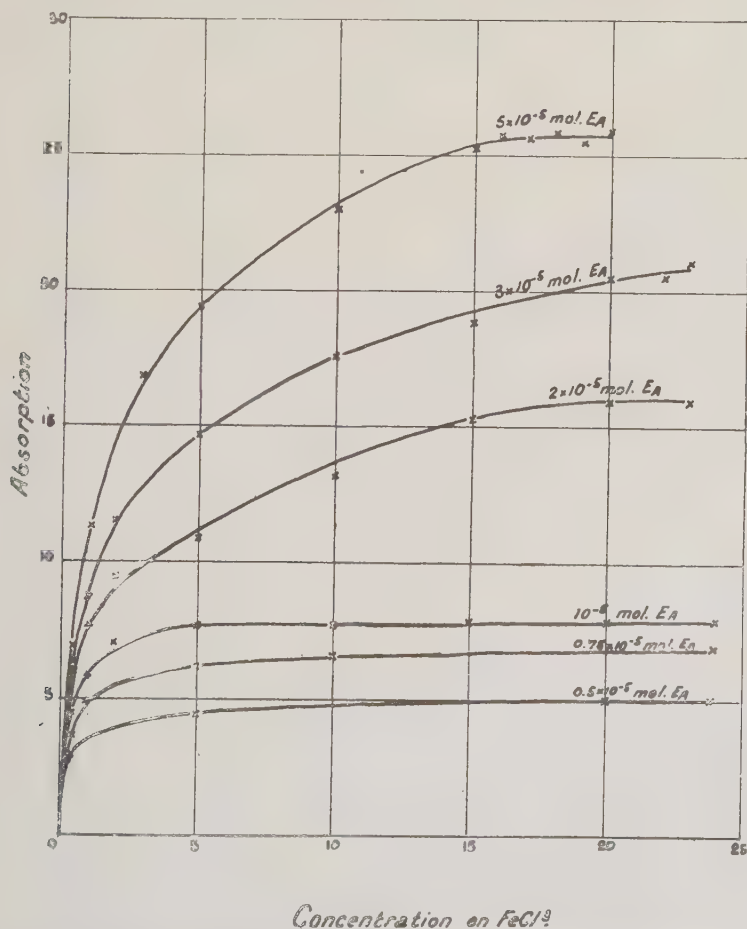


FIG. 12. — Solutions alcooliques : concentration constante en chlorure ferrique.

furent faites pour les raies 5275 et 5625, la deuxième à titre de vérification. Dans toutes ces expériences, les solutions de chlorure ferrique employées étaient des solutions $\frac{N}{100}$, une concentration supérieure ayant produit une absorption gênante due au chlorure ferrique lui-même; les résultats sont consignés dans les tableaux suivants et représentés sur les courbes de la figure 12, ces courbes se rapportant à la raie 5275.

	FeCl ₃ en molécules dans 25 cmc.	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
1 ^{re} expérience : E _A constant 5.10 ⁻⁵ mol. (5 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)	0,5 . 10 ⁻⁵	7	5,7
	1 —	10,8	8,5
	3 —	16,9	14,4
	5 —	19,4	15,8
	10 —	23	19,2
	15 —	25,2	21
	16 —	25,8	21,4
	17 —	26,1	21,3
	18 —	26,5	21,5
	19 —	26,9	21,6
	20 —	27,3	21,9
2 ^a expérience : E _A constant 3.10 ⁻⁵ mol. (3 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)	0,5 . 10 ⁻⁵	6,3	5
	1 —	8,9	7,7
	2 —	11,5	9,7
	5 —	14,7	11,4
	10 —	17,6	13,2
	15 —	19,2	14,5
	20 —	20,5	16,1
	22 —	20,5	16,2
3 ^e expérience : E _A constant 2.10 ⁻⁵ mol. (2 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)	0,5 . 10 ⁻⁵	6,4	5,5
	1 —	7,6	6
	2 —	9,5	8,6
	5 —	10,9	9,4
	10 —	13,2	11
	15 —	15,3	12,9
	20 —	16	13
	23 —	15,9	13,5

	FeCl ₃ en molécules dans 25 cmc.	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
<i>4^e expérience :</i>	0,5 . 10 ⁻⁵	4,5	2,9
<i>E_A constant</i>	1 —	5,8	4,7
	2 —	7	5,6
<i>10⁻⁵ mol.</i>	5 —	7,7	6,4
	10 —	7,8	6,6
<i>(1 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)</i>	15 —	7,9	6,7
	20 —	7,9	6,7
	24 —	7,9	6,7
<i>5^e expérience :</i>	0,5 . 10 ⁻⁵	3,7	2,7
<i>E_A constant</i>	1 —	5	3,8
	5 —	6,4	4,7
<i>0,75 . 10⁻⁵ mol.</i>	10 —	6,7	5,5
<i>(0,75 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)</i>	24 —	6,9	5,7
<i>6^e expérience :</i>	0,5 . 10 ⁻⁵	3	2
<i>E_A constant</i>	5 —	4,5	3,4
	20 —	5	3,8
<i>0,5 . 10⁻⁵ mol.</i>	24 —	5	3,8
<i>(0,5 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)</i>			
<i>7^e expérience :</i>			
<i>E_A constant</i>	5 . 10 ⁻⁵	2,9	1,6
	24 —	3	1,9
<i>0,25 . 10⁻⁵ mol.</i>			
<i>(0,25 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)</i>			

Ces courbes ont la même allure : ascension rapide au début qui s'explique par ce fait que l'énol préexistant entre progressivement en combinaison avec le chlorure ferrique, puis ascension plus lente due vraisemblablement à un déplacement d'équilibre par le chlorure ferrique, avec une tendance à la saturation, les courbes devenant presque rectilignes et parallèles à l'axe des abscisses; il est d'ailleurs facile de se rendre compte que les plus grandes

valeurs observées ne correspondent pas à la teneur totale en éther acétylacétique, puisqu'il n'y a pas de proportionnalité, ainsi que l'on s'en rend compte en extrayant les nombres maxima des tableaux précédents :

$E \cdot \frac{N}{100}$	Maximum observé pour $\lambda = 5275$.	Concentration en FeCl^3 .
5 . 10^{-5}	23,6	20 . 10^{-5}
3 . 10^{-5}	20,5	22 . 10^{-5}
2 . 10^{-5}	16	20 . 10^{-5}
1 . 10^{-5}	7,9	20 . 10^{-5}
0,75 . 10^{-5}	6,8	24 . 10^{-5}
0,5 . 10^{-5}	5	20 . 10^{-5}
0,25 . 10^{-5}	3	24 . 10^{-5}

Concentration constante en chlorure ferrique.

Dans une deuxième série, nous avons maintenu constante la concentration en chlorure ferrique, celle-ci étant faible; en ce qui concerne l'éther acétylacétique, nous avons pu élever beaucoup la concentration puisqu'il n'absorbe pas : nous nous sommes servi de solutions $\frac{N}{100}$, $\frac{N}{10}$, et N. Voici les résultats de cette série de mesures, résultats correspondant aux deux raies 5275 et 5625, les mesures ayant été effectuées à une température de 22°.

	ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE en molécules dans 25 cmc	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
1 ^{re} expérience : FeCl ³ constant 10 ⁻⁵ mol. (4 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)	1 . 10^{-5}	3,2	2,6
	3 —	8,5	6,5
	5 —	10,2	8
	10 —	11,7	9
	15 —	14	11,1
	20 —	15,2	11,5
	22 —	15,3	11,6
	24 —	15,3	11,3
	3 . 10^{-4}	16	12
	5 —	17,2	13
	10 —	19,5	15
	15 —	20,2	15,4
	20 —	21,2	16,1
	10 . 10^{-3}	23,7	17
	24 —	24	16,3

	ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE en molécules dans 25 cmc.	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
	1 . 10^{-5}	4,4	3,5
	3 —	7	5,7
	5 —	8,8	7,1
2 ^e expérience :	10 —	9,5	7,7
FeCl ³ constant	15 —	10,4	8,1
	20 —	11,8	9
0,75 . 10^{-5} mol.	22 —	12	9,4
(0,75 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)	24 —	12	9,1
	6,25 . 10^{-4}	15,9	11,9
	2,5 . 10^{-3}	16,9	12,3
	3 —	17	12,5
	24 —	18	12,8

	1 . 10^{-5}	3,8	3,1
	3 —	6	5
3 ^e expérience :	5 —	6,9	5,2
FeCl ³ constant	10 —	8,2	6,7
	15 —	9,2	7
0,5 . 10^{-5} mol.	20 —	9,2	7,4
(0,5 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)	22 —	9,3	7,1
	24 —	9,4	7,1
	2,5 . 10^{-3}	11,7	7,9
	20	12	8

	1 . 10^{-5}	2,9	4,8
	3 —	4,2	3,1
4 ^e expérience :	5 —	4,5	3,4
FeCl ³ constant	10 —	5	3,6
	15 —	5,6	3,8
0,25 . 10^{-5} mol.	20 —	5,9	3,5
(0,25 cmc. sol. $\frac{N}{100}$)	22 —	5,8	3,4
	24 —	5,8	3,6
	2,5 . 10^{-3}	5,8	3,3
	4 —	5,9	3,6

	ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE en molécules dans 25 cmc.	ABSORPTION EN DIVISIONS DU COMPENSATEUR	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
<i>5^e expérience :</i>	$0,5 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,8
	1,5 —	2,6	1,7
FeCl ³ constant	2,5 —	3,6	2,6
$2 \cdot 10^{-6}$ mol.	5 —	3,9	2,7
$\left(2 \text{ cmc. sol. } \frac{N}{4\ 000} \right)$	15 —	4,6	2,9
	20 —	4,8	3
	22,5 —	4,8	3,1
<i>6^e expérience :</i>	$0,5 \cdot 10^{-5}$	0,9	0,3
	1,5 —	2,1	1,5
FeCl ³ constant	2,5 —	2,5	1,7
$1,5 \cdot 10^{-6}$ mol.	5 —	3,1	1,9
$\left(1,5 \text{ cmc. sol. } \frac{N}{4\ 000} \right)$	15 —	3,4	2,1
	20 —	3,6	2,2

Ces résultats sont reproduits sur les courbes de la figure 13 et de la figure 14 : la figure 13, tracée à une échelle plus grande, donne l'origine des courbes correspondant aux concentrations en éther acétylacétique relativement peu élevées ; la figure 14 donne la totalité de la courbe et permet de voir nettement l'existence d'un palier parallèle à l'axe des abscisses.

L'absorption correspondant à ce palier est d'ailleurs proportionnelle à la concentration en FeCl³, ainsi qu'en témoignent les chiffres suivants extraits des tableaux :

FeCl ³ en molécules		10^{-5}	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Absorption pour	$\lambda = 5275$	24	18	12	6	4,8	3,6
	$\lambda = 5625$	16,3	12	8	4	3,1	2,2

Influence du chlorure ferrique sur l'énolisation.

Il est logique de supposer, en présence de cette proportionnalité que, grâce à l'énorme excès d'éther acétylacétique (nombre de molécules 2.400 fois plus grand dans le premier cas), tout le chlorure ferrique est passé à l'état de combinaison colorée. Si cette

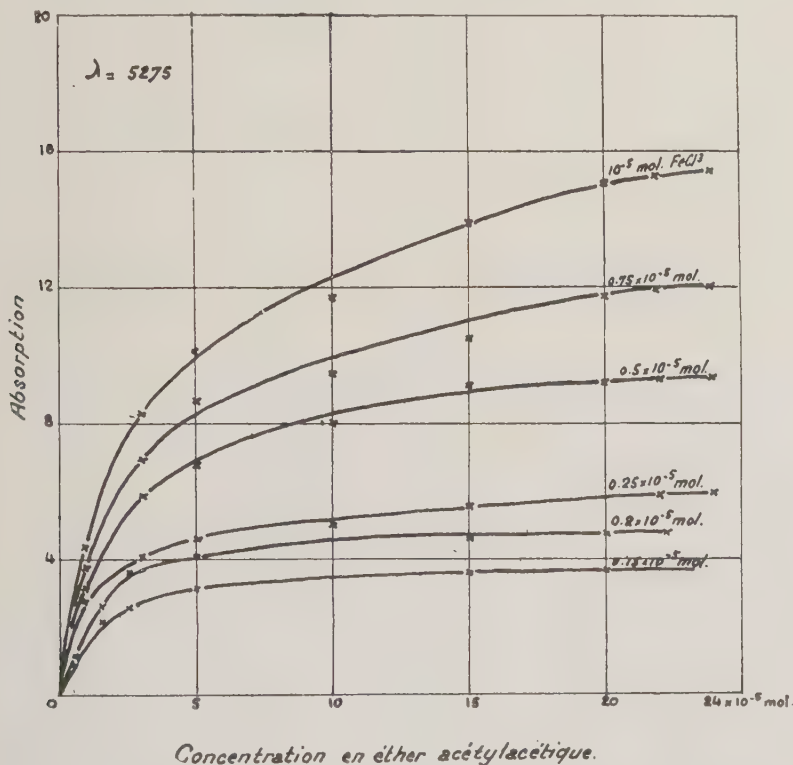


FIG. 13. — Solutions alcooliques : concentration constante en chlorure ferrique ; début des courbes.

hypothèse est exacte, on aura un moyen de connaître la concentration dans toutes les autres expériences, en admettant qu'il y a proportionnalité entre la concentration et l'absorption, et en partant du résultat précédent, savoir :

10^{-5} molécules de combinaison ferrique produisent, dans un volume de 25 cmc. et sous une épaisseur de 16 mm., une absorption de 24 divisions pour la longueur d'onde 5275 Å.

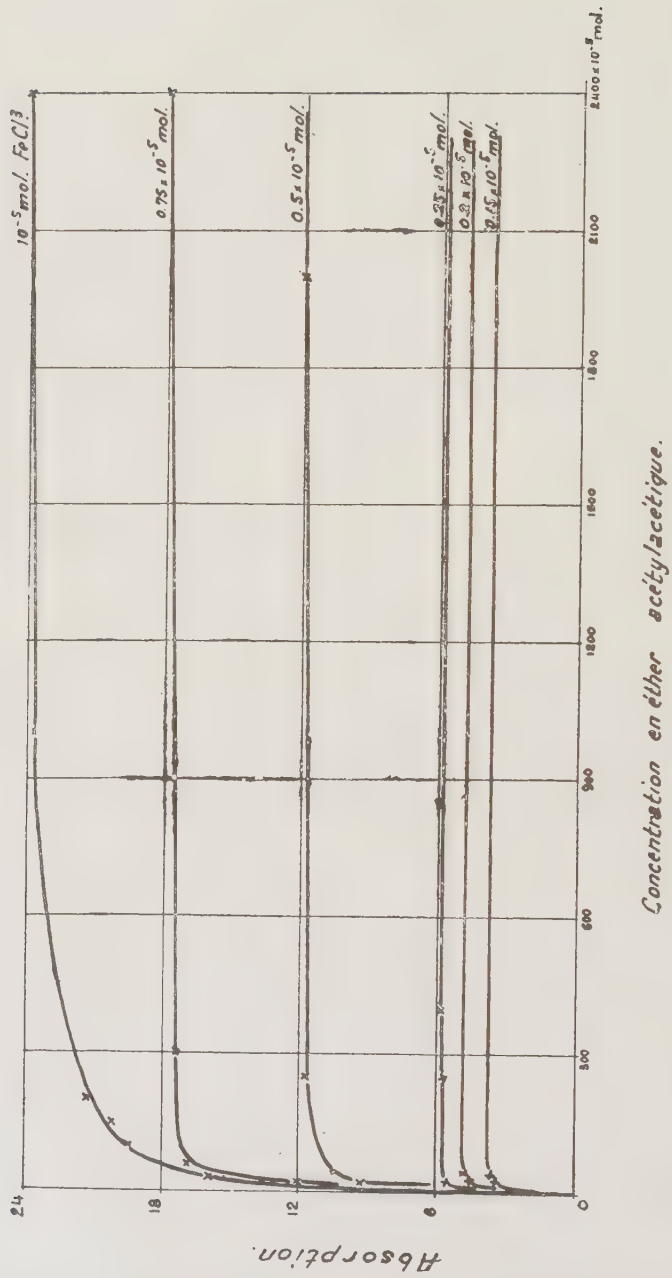
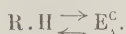


FIG. 14. - Solutions alcooliques : concentration constante en chlorure ferrique; courbes complètes.

On peut chercher, en s'appuyant sur ce résultat, à voir si la présence du chlorure ferrique influe sur la formation de l'énol et dans quelle proportion : il suffit pour cela d'appliquer la loi d'action de masse aux équilibres qui se produisent dans la solution.

Si on représente par $R.H$ la forme émolique, et par E_A^c la forme cétonique, on a un premier équilibre :



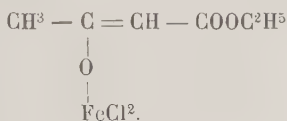
En appelant C_{RH} et $C_{E_A^c}$ les concentrations de ces deux formes, la loi d'action de masse nous donne :

$$(1) \quad \frac{C_{R.H}}{C_{E_A^c}} = x.$$

Nous pouvons maintenant écrire l'équation d'équilibre de la combinaison ferrique :



On sait, en effet, que la combinaison ferrique a pour formule $R-FeCl^2$, c'est-à-dire :



Si nous représentons par C_{FeCl^3} , C_{RH} , C_{R-FeCl^2} et C_{HCl} , les concentrations respectives de ces quatre corps en équilibre, nous aurons :

$$(2) \quad \frac{C_{R-FeCl^2} \times C_{HCl}}{C_{FeCl^3} \times C_{RH}} = K.$$

Soit en outre a la concentration totale de l'éther acétylacétique (sous les deux formes), nous pouvons écrire :

$$(3) \quad C_{RH} + C_{E_A^c} = a,$$

a est connu, puisque l'on introduit dans la solution un volume mesuré de solution titrée d'éther acétylacétique.

De cette équation et de l'équation (1), nous tirons :

$$(4) \quad C_{RH} = \frac{a}{1 + \frac{1}{x}}.$$

En remplaçant dans l'équation (3) et en tenant compte de ce que :

$$(5) \quad C_{R - FeCl^2} = C_{HCl}$$

on obtient finalement :

$$(6) \quad \frac{(C_{R - FeCl^2})^2}{C_{FeCl^3} \times a} = K \left(1 + \frac{1}{x} \right).$$

La mesure de l'absorption nous donne $C_{R - FeCl^2}$, on connaît a et C_{FeCl^3} , K est constant; on peut donc voir s'il en est de même de x .

Voici d'ailleurs un exemple de calcul.

$$E_{\lambda} \frac{N}{100} = 5 \text{ cmc.} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.};$$

$$FeCl^3 \frac{N}{100} = 2 \text{ cmc.} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.};$$

Volume 25 cmc.

Absorption observée pour la raie 5275 : 11,5 divisions.

Puisque 24 divisions correspondent à 10^{-5} mol. de combinaison ferrique, 11,5 divisions correspondent à :

$$\frac{11,5}{24} \cdot 10^{-5} \text{ mol.} = C_{R - FeCl^2}.$$

Par suite, la concentration du chlorure ferrique restant est :

$$\left(2 - \frac{11,5}{24} \right) 10^{-5} \text{ mol.}$$

Enfin :

$$a = 5 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

la valeur de la fraction (6) est donc :

$$\frac{\left(\frac{11,5}{24} \cdot 10^{-5} \right)^2}{\left(2 - \frac{11,5}{24} \right) 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 0,050 = K \left(1 + \frac{1}{x} \right).$$

Voici maintenant les résultats du calcul fait pour deux séries d'expériences :

1^{re} série (voir p. 52) :

$$E_{\lambda} \frac{N}{100} \text{ constant} = 3 \text{ cmc.}, \text{ soit } 3 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$\text{FeCl}^3 \frac{N}{100} \text{ croissant.}$$

EA en molécules	FeCl ³ en molécules	ABSORPTION pour la raie 5275	K $\left(1 + \frac{1}{x}\right)$
3.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	8,9	0,073
—	2 —	11,5	0,050
—	5 —	14,7	0,025
—	10 —	16,6	0,017
—	20 —	18,2	0,013

On voit que, au fur et à mesure que l'on fait croître la concentration en chlorure ferrique, l'expression $K \left(1 + \frac{1}{x}\right)$ va en diminuant. Donc x croît, puisque K est constant, c'est-à-dire que le chlorure ferrique modifie l'équilibre et exerce une action énolissante. Ce résultat avait été déjà trouvé par Meyer par sa méthode de titrage au brome (voir p. 20).

2^e série (voir p. 52).

$$E_{\lambda} \frac{N}{100} = 5 \text{ cmc.}, \text{ soit } 5 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$\text{FeCl}^3 \frac{N}{100} \text{ croissant.}$$

EA en molécules	FeCl ³ en molécules	ABSORPTION pour la raie 5275	K $\left(1 + \frac{1}{x}\right)$
5.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	11	0,079
—	3 —	16,9	0,043
—	5 —	19,4	0,031
—	10 —	23	0,020
—	20 —	27,3	0,014

On voit que le résultat est le même que précédemment; on

remarque, en outre, qu'à concentration égale en chlorure ferrique, les nombres de la deuxième série sont plus élevés que ceux de la première (79 et 73, 31 et 25, 20 et 17, 14 et 13). Ce fait s'explique de la même façon : le rapport de la concentration en chlorure ferrique à la concentration en éther acétylacétique étant plus faible dans le cas de la deuxième série, on conçoit que l'action énolesante soit un peu moins marquée ($\frac{1}{x}$ plus grand, c'est-à-dire x plus petit).

Bien entendu, ces conclusions sont liées à l'hypothèse faite plus haut, qui nous a conduit à admettre que 10^{-5} molécules de combinaison ferro-énolique produisaient pour la raie 5275 Å. une absorption correspondant à 24 divisions. Bien que cette supposition soit très justifiée, il nous a paru cependant qu'il serait bon de chercher à la vérifier par un autre moyen : à cet effet, nous nous sommes référé au travail de Knorr et Schubert signalé plus haut (voir page 18).

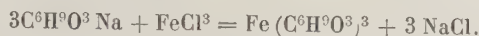
On sait que ces auteurs, après avoir préparé synthétiquement la combinaison $\text{Fe}(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)^3$, ont observé qu'en mélangeant une molécule de cette substance avec deux molécules de chlorure ferrique, ils obtenaient une coloration plus intense que pour toute autre proportion ; ils en ont conclu que ce mélange conduisait à la formation de la combinaison ferrique R-FeCl^2 .

Il nous était donc possible par cette méthode de vérifier les résultats précédents : c'est ce que nous avons essayé ; mais, ainsi que l'on s'en rendra compte par l'exposé de cette partie de nos recherches, nous n'avons pas retrouvé le maximum observé par Knorr et nous avons dû conclure à l'existence d'un équilibre chimique entre la combinaison $\text{Fe}(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)^3$ et le chlorure ferrique ; par suite, il nous a été impossible de préparer, par cette méthode, la combinaison ferrique cherchée.

Préparation directe de l'énolate de fer.

Nous avons préparé de l'alcoolate de sodium auquel nous avons ajouté une quantité équimoléculaire d'éther acétylacétique de façon à obtenir le dérivé sodé de celui-ci ; nous avons concentré la solution dans le vide et avons ajouté une quantité correspondante

de chlorure ferrique en dissolution dans l'éther absolu; il s'est séparé alors un précipité de chlorure de sodium conformément à la réaction :



Nous avons filtré la solution et évaporé ensuite dans le vide; lorsque l'éther a été chassé, nous avons vu se former des cristaux rouges; nous avons purifié ces cristaux par cristallisation dans l'éther et lavages répétés à l'alcool; ils avaient bien l'aspect indiqué par Knorr, fondant à 99°-100°, solubles facilement dans l'éther, difficilement dans l'alcool, et insolubles dans l'eau.

Nous en avons préparé par pesée une solution $\frac{\text{N}}{1.000}$ dans l'alcool, soit 0 gr. 443 par litre : cette solution avait une teinte jaune orangé conformément à ce qu'indique Knorr dans son mémoire; étudiée au spectrophotomètre, elle nous a donné les résultats suivants, à la température de 20° :

Longueur d'onde.	Épaisseur.	Absorption.
4655	8	20,5
4865	8	47
4985	16	25,3
5275	16	11,2
5625	16	3,5
6030	16	0

soit une bande d'absorption dont l'intensité croit vers les courtes longueurs d'onde.

Nous avons alors préparé une série de mélanges obtenus en ajoutant à 10 cmc. de cette solution un volume déterminé de solution alcoolique, soit de chlorure ferrique $\frac{\text{N}}{1.000}$, soit de chlorure ferrique $\frac{\text{N}}{100}$; nous avons complété à 25 cmc. avec de l'alcool absolu, puis mesuré l'absorption correspondante.

Voici les résultats obtenus à la température de 20° pour une épaisseur de 16 mm.

Fe (C ⁶ H ⁹ O ³) ³ en molécules	FeCl ³ en molécules	ABSORPTION	
		λ = 5275	λ = 5625
10 ⁻⁵	5. 10 ⁻⁶	9,5	7
—	10 ⁻⁵	11,8	8,6
—	2. 10 ⁻⁵	13,4	10
—	3 —	17,7	13,8
—	5 —	19	15,2
2. 10 ⁻⁵	10 —	22,8	14,9

Ces chiffres montrent qu'il y a équilibre entre les corps réagissants et les produits de la réaction : la réaction théorique serait en effet :



Si cette réaction était complète, on aurait dû observer un maximum d'absorption pour la 3^e solution, puisque celle-ci correspond à 2. 10⁻⁵ mol. de FeCl³ pour 10⁻⁵ mol. de Fe (C⁶H⁹O³)³; or, on constate que l'absorption continue à croître si l'on augmente la concentration en chlorure ferrique; elle croît également si on élève la concentration relative en Fe (C⁶H⁹O³)³; tous ces faits sont d'accord avec l'existence d'un équilibre et sont en désaccord avec les conclusions de Knorr d'après lesquelles le maximum de coloration se produit pour le mélange correspondant aux proportions théoriques données par le premier membre de la réaction.

Nous avons d'ailleurs essayé de reproduire la coloration qui nous avait donné 24 divisions pour la raie 5275 en nous plaçant dans les mêmes conditions de concentration.

On sait que celle-ci correspondait au mélange suivant :

$$24 \text{ cmc. E}_\text{A}\text{N} + 1 \text{ cmc. FeCl}^3 \frac{\text{N}}{100}$$

mélange dans lequel nous avons admis que pratiquement tout le chlorure ferrique passait à l'état de combinaison, ce qui correspondait à 10⁻⁵ mol. de FeCl² (C⁶H⁹O³). Or, d'après la réaction écrite précédemment, il faut théoriquement, pour obtenir ce résultat, combiner :

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \cdot 10^{-5} \text{ mol. FeCl}^3, & \quad \text{soit} \quad \frac{2}{3} \cdot 10 \text{ cmc. } \frac{\text{N}}{1.000} \\ + \frac{1}{3} \cdot 10^{-5} \text{ mol. FeR}^3, & \quad \text{soit} \quad \frac{1}{3} \cdot 10 \text{ cmc. } \frac{\text{N}}{1.000}. \end{aligned}$$

Nous avons donc préparé le mélange suivant :

$\text{FeR}^3 \frac{\text{N}}{1.000}$		3,33 cmc.
$\text{FeCl}^3 \frac{\text{N}}{1.000}$		6,66 cmc.
Alcool absolu		15 cmc.
Total.		<u>25 cmc.</u>

Nous avons mesuré l'absorption, ce qui nous a donné :

Pour la raie 5275 A : 4,9 divisions
 — 5625 : 3,4 —

pour une épaisseur $e = 16$ mm., ce qui est très inférieur à 24 pour la raie 5275.

Nous avons ensuite préparé le mélange suivant :

$\text{FeR}^3 \frac{\text{N}}{1.000}$		20 cmc.
$\text{FeCl}^3 \frac{\text{N}}{1.000}$		6,66 cmc.

qui a donné une absorption correspondant :

Pour la raie 5275, à 23,1 divisions.
 — 5625, à 15,4 —

l'épaisseur étant toujours de 16 mm.

Il y a donc équilibre, et ceci s'explique puisqu'il ne se forme aucun corps insoluble. Par suite, il ne nous était pas possible d'utiliser cette réaction pour déterminer l'absorption d'une concentration déterminée en combinaison ferro-énolique.

D'ailleurs, cette existence d'un équilibre, contraire aux résultats de Knorr, est encore corroborée par le fait suivant : nous verrons plus loin (p. 68) qu'en solution éthérée, et à égalité de concentrations en éther acétylacétique et en chlorure ferrique, la coloration est beaucoup moins prononcée qu'en solution alcoolique. Il en est de même ici :

C'est ainsi que, si l'on mélange une solution $\frac{\text{N}}{1.000}$ de $\text{Fe}(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)^3$ dans l'éther, avec une solution $\frac{\text{N}}{1.000}$ de FeCl^3 dans le même solvant, on n'obtient presque pas de coloration ; cette correspondance montre bien encore que la réaction n'est pas complète, et conduit à un équilibre.

Influence de la dilution.

Pour étudier l'influence de la dilution, nous avons fait une série d'expériences, dans lesquelles nous avons dissous les mêmes quantités d' E_A et de $FeCl^3$ dans des volumes croissants d'alcool, conformément à la technique que nous avons employée pour l'eau.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

1°	$E_A \frac{N}{100} = 22 \text{ cmc.}$	$FeCl^3 \frac{N}{100} = 3 \text{ cmc.}$
		$\lambda = 5275 \text{ A} \quad \lambda = 5625 \text{ A}$
a)	$V = 25$	28
	$V = 50$	16,2
	$V = 100$	10,2
		22,2
		13,4
		7,9
2°	$E_A \frac{N}{100} = 20 \text{ cmc.}$	$FeCl^3 \frac{N}{100} = 5 \text{ cmc.}$
b)	$V = 25$	32,4
	$V = 50$	19,1
	$V = 100$	11,3
		27,4
		16,4
		9,8

On voit très nettement qu'au fur et à mesure que l'on étend la solution, il se forme davantage de combinaison ferrique ; en effet, si la masse totale de celle-ci ne variait pas, l'absorption devrait décroître proportionnellement à l'augmentation de volume, c'est-à-dire que pour la raie 5275, on aurait dû avoir :

Dans la première expérience :

14 pour $V = 50$ et 7 pour $V = 100$;

Dans la deuxième expérience :

16,2 pour $V = 50$ et 8,1 pour $V = 100$,

les résultats observés étant nettement supérieurs, il y a lieu d'en conclure à un effet émolisant du solvant. Ce résultat, qui est contraire à celui que nous avons obtenu pour l'eau, avait déjà été indiqué par Meyer.

Influence de la température.

Pour étudier l'influence de la température, nous avons préparé une série de solutions identiques ; les unes ont été abandonnées à la température ordinaire, les autres maintenues dans une étuve légèrement chauffée ; pour faire les mesures relatives à ces dernières

solutions, les cuves étaient placées quelque temps dans l'étuve.

Voici les résultats correspondant à une concentration déterminée :

$$1^{\circ} \quad E_A \frac{N}{100} = 24 \text{ cmc.} \quad \text{FeCl}^3 \frac{N}{100} = 1 \text{ cmc.}$$

a) Température ordinaire $\theta = 22^{\circ}$:

$$\lambda = 5275 \quad \text{absorption : } 15,6 ;$$

b) Température de l'étuve $\theta' = 45^{\circ}$:

$$\lambda = 5275 \quad \text{absorption : } 10,5.$$

en suivant l'absorption sur le spectrophotomètre, au fur et à mesure que la température s'abaissait, on a observé successivement :

Pour 39°	12
— 34°	13
— 29°	14
— $25^{\circ},5$	14,5
— 23°	14,8
— 22°	15,8.

On voit, d'après cette expérience, qu'une élévation de température abaisse la concentration de la combinaison ferrique, et on voit, en même temps, que cet abaissement est assez faible pour qu'une variation de température de quelques degrés n'ait pas d'influence sensible sur les résultats obtenus, en raison de l'approximation de la méthode.

Nous ne jugeons pas utile de reproduire les résultats correspondants à d'autres concentrations qui sont conformes à celui-ci.

Il y a lieu d'observer que, d'après les auteurs, une élévation de température augmente l'énolisation : c'est donc sur la réaction au chlorure ferrique seule que porte cette diminution.

Influence de l'addition d'autres solvants à la solution alcoolique.

Dans cette série d'essais, nous nous sommes proposé de voir quelle était l'influence d'autres solvants sur l'intensité de la coloration et, par suite, sur la masse de combinaison ferrique. A cet effet, nous avons préparé une série de mélanges formés de :

$$\begin{aligned} & 18 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} \text{ dans l'alcool} \\ & + 2 \text{ cmc. } \text{FeCl}^3 \frac{N}{100} \text{ dans l'alcool} \\ & + 13 \text{ cmc. alcool éthylique} \end{aligned}$$

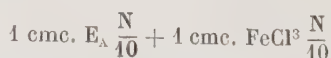
et que nous avons complété à 50 cmc., successivement avec de l'alcool éthylique (solution type), puis avec une série de solvants tels que alcool méthylique, propylique, butylique, éther, acétone, eau.

Voici les résultats obtenus :

SOLUTION COMPLÉTÉE à 50 cmc. avec	ABSORPTION		TEINTE
	$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$	
Alcool éthylique	17,5	12,6	rouge cerise
Alcool méthylique Poulenc . . .	48	14,8	rouge cerise
Alcool méthylique distillé, sur baryte anhydre.	13	4,6	rouge or
Alcool propylique	16,4	12	rouge cerise
Alcool butylique	15	11,3	rouge cerise
Éther anhydre Poulenc.	4	2,9	rose clair
Éther anhydre conservé sur Na.	3,3	2,5	rose moins clair
Éther anhydre distillé sur Na .	3,1	2,4	rose clair
Acétone distillé	5,1	3,6	rose clair
Acétone Poulenc	5,2	3,7	rose clair
Eau	0	0	rose clair au début, tombée le lendemain.

On voit, d'après ces résultats, que les quatre alcools ont une influence analogue, cependant il y a lieu de remarquer dans le cas de l'alcool méthylique une grosse absorption pour la raie 5625, lorsqu'il a été préalablement distillé sur la baryte anhydre. Quant aux solvants comme l'éther et l'acétone, ils exercent une action très déprimante sur la réaction, action qui est encore exagérée dans le cas de l'eau puisque la teinte tombe complètement.

En ce qui concerne l'éther, étant donné l'importance de ce solvant, nous avons repris une série d'expériences de façon à étudier systématiquement son influence. A cet effet nous avons préparé des solutions contenant :



en solution alcoolique que nous avons complétée à 25 cmc. avec des mélanges d'alcool et d'éther.

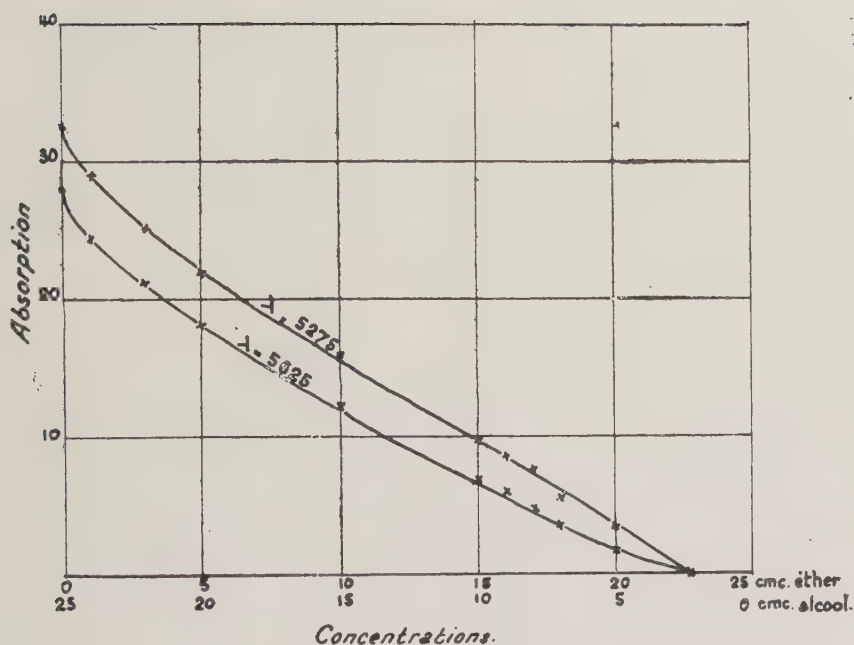


FIG. 15. — Solutions alcooliques : influence de l'éther.

Voici les résultats obtenus pour une épaisseur de 16 mm. à une température de 16°.

COMPLÈMENT A 25 AVEC		ABSORPTION	
alcool en cmc.	éther en cmc.	$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
23	0	33	28
22	1	29	24,5
20	3	25,2	21,2
18	5	22	18
13	10	17,4	14,4
8	15	11,5	9,9
7	16	8,6	6,5
6	17	7,9	5,8
5	18	5,6	3,7
3	20	3,5	1,8
0	23	0	0

Il ressort très nettement de ce tableau que l'éther s'oppose à

l'action émolisante de l'alcool (voir les courbes correspondantes sur la figure 15).

Influence de l'humidité.

Nous avons vu qu'une grande quantité d'eau faisait tomber la coloration; il y avait lieu de reprendre la question à un point de vue opposé et d'étudier l'influence de traces d'humidité.

Pour faire cette étude, nous sommes parti d'un mélange de :

$$10 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 2 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{100}$$

en solution dans l'alcool; ce mélange fut complété avec un volume d'alcool tel que le volume total, y compris l'eau que l'on devait ajouter, soit de 25 cmc., et ceci la veille des mesures; il fut ensuite placé dans la cuve au moment d'effectuer celles-ci : nous ajoutions alors l'eau et faisons immédiatement la lecture, puis nous suivions la marche de la coloration pour la longueur d'onde 5275 Å.

Voici les résultats obtenus, toutes ces expériences ayant été faites à une température de 20°.

1° Absorption de la solution type (sans eau), soit :

$$40 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 2 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{100} + 13 \text{ cmc. alcool.}$$

Pour 5275 Å.		15,2 divisions.
— 5625 Å.		13,4 —

1^{re} expérience : 1/4 p. 100 d'eau.

On ajoute au liquide, à l'aide d'une pipette de 1 cmc. divisée en centièmes, 0,0625 cmc. d'eau, soit 1/4 p. 100; on observe une augmentation lente de la coloration :

Au bout de 35 secondes,	absorption	18,5	pour 5275.
— 2 minutes,	—	18,5	—
— 34 —	—	19,5	—
Le lendemain,	—	20,1	—

2^e expérience : 1/2 p. 100 d'eau.

On ajoute au mélange primitif 0 cmc. 125, soit 1/2 p. 100 d'eau; le résultat observé fut le même, ascension lente :

Au bout de 35 secondes	19
— 6 minutes	19
Le lendemain	20,1

3^e expérience : 3/4 p. 100 d'eau.

On ajoute au mélange primitif 0,1875 d'eau, soit 3/4 p. 100, résultat analogue :

Au bout de 25 secondes	19
— 3 minutes	20,8
— 5 —	21
Le lendemain	20,5

4^e expérience : 1 p. 100 d'eau.

On ajoute au mélange 0,250 cmc. d'eau, soit 1 p. 100; nous avons observé :

Au bout de 15 secondes	21
— 25 —	21
— 1 minute	21,2
— 2 minutes	21,8
— 6 —	22
Le lendemain	21,9

c'est-à-dire une augmentation plus rapide de la coloration, et aussi un peu plus grande.

5^e expérience : 1,5 p. 100 d'eau.

Le mélange était constitué par :

10 cmc. $\text{E}_A \frac{\text{N}}{100} + 2 \text{ cmc. } \text{FeCl}_3 \frac{\text{N}}{100} + 12,625 \text{ cmc. alcool} + 0,375 \text{ cmc. eau,}$

soit 1,5 p. 100 d'eau. Nous avons observé :

Au bout de 15 secondes	21,5
— 2 minutes	21,8
— 3 —	22,1
— 5 —	22,2
— 7 —	22,5
Le lendemain	20,5

c'est-à-dire augmentation brusque de la concentration de la combinaison ferrique comme dans le cas précédent, mais suivie cette fois d'une légère baisse en 24 heures.

6^e expérience : 2 p. 100 d'eau.

Nous avons observé :

Au bout de 10 secondes	23
— 2 minutes	22,5
— 4 —	24
— 7 —	21
— 18 —	20
— 44 —	18
Le lendemain	17,6

c'est-à-dire augmentation très brusque et allant plus loin que dans le cas précédent, puis diminution lente.

7^e expérience : 3 p. 100 d'eau.

Au bout de 10 secondes	22,8
— 1 minute	22,8
— 2 min. 15 sec.	21,5
— 7 minutes	20,8
— 22 —	18,9
— 42 —	17,1
— 50 —	16,2
— 60 —	16
Le lendemain	9,5

même caractère que plus haut avec chute plus brusque et plus profonde.

8^e expérience : 4 p. 100 d'eau.

Au bout de 12 secondes	21
— 35 —	20
— 1 min. 30 sec.	19,2
— 2 minutes	18,8
— 3 min. 55 sec.	18
— 5 minutes	17,2
— 6 min. 25 sec.	16,5
— 7 min. 45 sec.	15
— 9 min. 40 sec.	14,5
— 10 min. 30 sec.	14
— 14 minutes	13,5
— 18 —	13
— 21 —	12
— 27 —	11
— 30 —	10,5
— 33 —	10

Au bout de 40	—		9,8
— 50	—		9,5
— 60	—		9
Le lendemain			6,5

9^e expérience : 8 p. 100 d'eau.

Au bout de 25 secondes	17,5
— 1 minute	14
— 2 min. 30 sec.	12
— 3 minutes	11
— 4 min. 30 sec.	8,8
— 5 min. 20 sec.	7
— 8 minutes	7
Le lendemain	0

On voit que, dans ce dernier cas, on n'observe plus d'ascension, mais dès le début une valeur inférieure à celle de la solution type.

10^e expérience : 16 p. 100 d'eau.

Au bout de 22 secondes	12
— 35 —	11
— 57 —	9
— 1 min. 40 sec.	7,5
— 2 min. 35 sec.	6
— 3 minutes	5
— 4 —	5
— 4 min. 30 sec.	4,5
— 5 min. 45 sec.	3,2
— 6 min. 30 sec.	2,8
— 12 minutes	2
— 17 —	1,5
Le lendemain	0

11^e expérience : 32 p. 100 d'eau.

Au bout de 10 secondes	14
— 25 —	11
— 40 —	7,5
— 1 minute	5
— 1 min. 40 sec.	4
— 2 min. 30 sec.	2,5
— 6 minutes	1,2
— 13 —	0,5
Le lendemain	0

En examinant tous ces résultats, on arrive aux conclusions suivantes :

1° L'addition de traces d'humidité (jusqu'à 1,5 p. 100 environ) élève la concentration de la combinaison ferrique et ceci d'une façon durable ; il y a donc action éolisante de l'humidité, fait concordant avec l'hypothèse faite par certains auteurs qui admettent qu'en l'absence de toute trace d'humidité la réaction ne se produirait pas (hypothèse vérifiée expérimentalement par M. Tassilly).

2° Pour les quantités d'eau un peu supérieures, on observe une augmentation brusque de la concentration en combinaison colorée suivie ensuite d'une diminution ; on arrive finalement à un équilibre qui correspond à une teneur en combinaison ferrique d'autant plus faible que la quantité d'eau ajoutée est plus grande ;

3° Enfin, des quantités d'eau encore plus importantes font tomber rapidement la coloration et détruisent complètement la combinaison ferro-énolique.

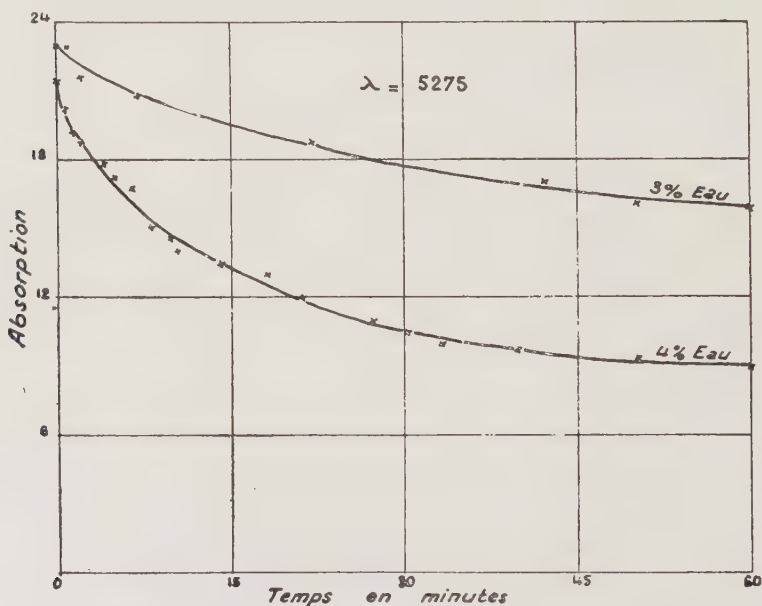


FIG. 16. — Solutions alcooliques : influence de l'humidité (vitesse de la réaction).

Nous nous sommes proposé en outre de rechercher quel était, dans ce dernier cas, l'ordre de la réaction de destruction ; nous

nous sommes servi pour cela de la courbe correspondant à l'addition de 4 p. 100 d'eau ; les expériences sont très difficiles, les mesures ne pouvant se faire instantanément, et l'on ne peut songer à se servir des nombres expérimentaux tels quels. Nous avons construit la courbe (voir fig. 16) et nous en avons déduit les valeurs suivantes pour l'absorption en fonction du temps :

Temps en minutes.	Absorption.
0	21,8
2	18,6
4	17,3
6	16,2
8	15,4
10	14,6
12	14
14	13,4
16	12,9
18	12,5
20	12
22	11,6
24	11,2
26	10,9
28	10,6

En appliquant alors la formule de Van't Hoff à ces résultats, on trouve pour l'ordre de la réaction des nombres qui sont de l'ordre de 3, ce qui veut dire que l'addition d'eau agit sur toutes les réactions d'équilibre qui se produisent au sein de la solution.

En résumé, nous avons retrouvé dans le cas de l'alcool éthylique les résultats des autres expérimentateurs sur l'énolisation, notamment en ce qui concerne l'influence de la dilution et de la température. De plus, nous avons pu montrer qualitativement l'influence énolisante du chlorure ferrique. Nous avons également montré l'action de l'humidité qui explique certaines anomalies indiquées par différents auteurs.

Pour terminer ce travail, nous nous sommes proposé de faire quelques expériences dans d'autres solvants, et nous en donnons les résultats dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

ACTION DU CHLORURE FERRIQUE SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE EN SOLUTION DANS D'AUTRES SOLVANTS

Alcool propylique.

L'alcool propylique provenait des établissements Verley ; il a été distillé sur carbonate de potasse sec ; on a pu observer d'ailleurs qu'il possédait un grand degré de pureté, la presque totalité de l'échantillon passant à sa température d'ébullition, soit 97°.

La teinte des solutions de combinaison ferrique était d'un beau rouge cerise très comparable à celle que l'on obtient avec l'alcool éthylique.

Nous avons étudié le spectre de la combinaison sur une solution obtenue en prenant :

$$22 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 3 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{100}.$$

Dans ces conditions, l'absorption due au chlorure ferrique était faible ; nous avons cependant fait la correction en la déduisant.

Voici les résultats :

Longueurs d'onde.	Absorption en divisions du compensateur
4355 A	14
4655	15
4750	16
4865	17,8
4985	20
5275	20,2
5445	19,5
5625	16
5820	14,9
6030	12
6270	7,6
6590	3,8
7080	2,5

le spectre représenté par sa courbe d'absorption sur la figure 17 présente les mêmes caractéristiques que les précédents.

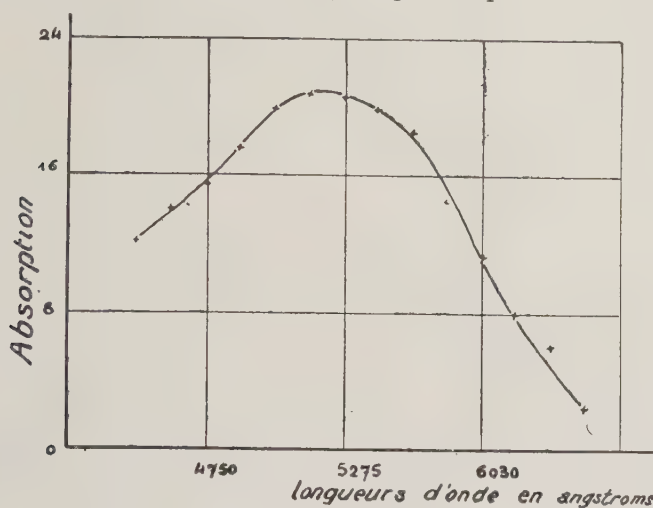


FIG. 17. — Solutions dans l'alcool propylique : spectre d'absorption.

Nous avons ensuite préparé une série de solutions en mélangeant des volumes connus de $E_a \frac{N}{100}$ et de $FeCl^3 \frac{N}{100}$ de telle sorte que la somme fasse 25 cmc. ; les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous et représentés sur les courbes correspondantes de la figure 18, les mesures ayant été effectuées à la température de 12°.

Ea en molécules	FeCl ³ en molécules	ABSORPTION	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
24 . 10 ⁻⁵	1 . 10 ⁻⁵	15,5	12,1
22 —	3 —	20,5	16
20 —	5 —	26	20,7
15 —	10 —	33,6	29,6
12,5 —	12,5 —	38	32
10 —	15 —	39	34,4
5 —	20 —	32,6	28,8
3 —	22 —	26	21,3
1 —	24 —	10,6	8,5
0 —	25 —	0	0

Cette courbe est analogue à celle obtenue dans de l'alcool éthy-

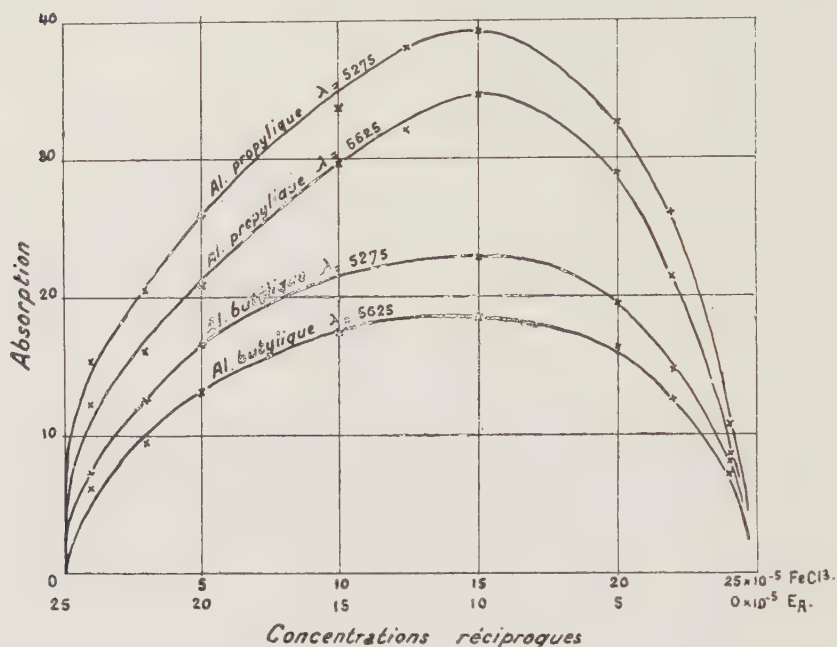


FIG. 18. — Solutions dans l'alcool propylique et solutions dans l'alcool butylique : variations réciproques des concentrations.

lique, l'absorption étant supérieure pour des concentrations correspondantes.

Alcool butylique.

L'alcool butylique, de même provenance que l'alcool propylique, présentait le même degré de pureté ; il a été rectifié dans les mêmes conditions, la presque totalité de l'échantillon ayant passé à 117°. Le spectre a été étudié pour une solution analogue, soit :

$$22 \text{ cm. } E_A \frac{N}{100} + 3 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{100}.$$

La solution présentait également une belle teinte rouge cerise. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Longueurs d'onde	Absorption en division du compensateur
4470 A	7,9
4555	8,2
4635	9,4
4750	10,1
4865	11,5
4985	11,8
5120	12,3
5275	12,5
5445	11,6
5625	9,3
5820	8,8
6030	7,5
6270	4,8
6590	3
7080	2

résultats représentés sur la courbe de la figure 19 et présentant les mêmes caractères que ceux de l'alcool propylique.

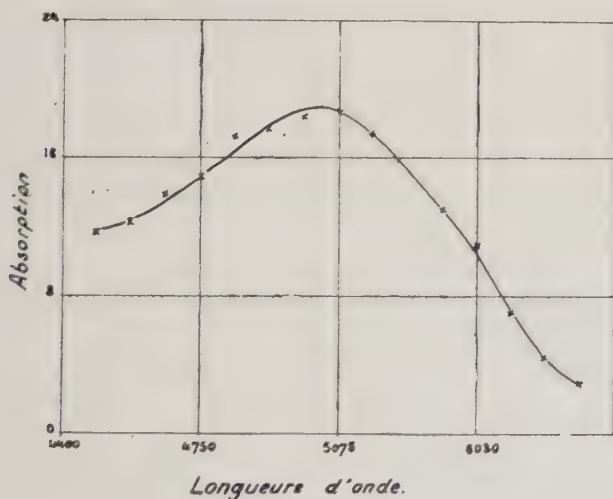


FIG. 19. — Solutions dans l'alcool butylique : spectre d'absorption.

Nous avons ensuite préparé une série de solutions analogues à celles faites pour l'alcool propylique, et obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous et représentés sur les courbes

correspondantes de la figure 18, les mesures ayant été effectuées à la température de 12°, comme pour l'alcool propylique.

E _A en molécules	FeCl ³ en molécules	ABSORPTION	
		λ = 5275	λ = 5625
24 . 10 ⁻⁵	1 . 10 ⁻⁵	7,4	6,3
22 —	3 —	12,5	9,3
20 —	5 —	16,5	13
15 —	10 —	19,9	17,2
10 —	15 —	22,6	18,3
5 —	20 —	19,5	16,3
3 —	22 —	14,5	12,5
1 —	24 —	8	7
0 —	25 —	0	0

Les caractères sont les mêmes que pour l'alcool butylique, mais l'absorption est moindre (maximum 22,6 au lieu de 39).

Nous avons étudié l'influence de la température dans le cas de cet alcool : une solution faisant 10 d'absorption à 22° faisait 7,5 à 38°, résultat du même ordre de grandeur que celui obtenu dans le cas de l'alcool éthylique.

Mélanges d'alcool propylique et d'alcool butylique.

Enfin, nous nous sommes proposé de voir si des mélanges d'alcool propylique et d'alcool butylique donneraient une coloration satisfaisant à la règle des mélanges.

Pour cela nous avons préparé les solutions suivantes :

1° Dans l'alcool propylique :

$$8 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 4 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{100} + 13 \text{ cmc. alcool propylique ;}$$

(solution A)

2° Dans l'alcool butylique :

$$8 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 4 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{100} + 13 \text{ cmc. alcool butylique ;}$$

(solution B)

3° Mélanges :

8 cmc. $E_A \frac{N}{100} + 4 \text{ cmc. FeCl}_3 \frac{N}{100}$ en solution dans l'alcool propylique
+ 0,5 cmc. alcool propylique + 12,5 cmc. alcool butylique ;
(solution C)

8 cmc. $E_A \frac{N}{100} + 4 \text{ cmc. FeCl}_3 \frac{N}{100}$ en solution dans l'alcool butylique
+ 0,5 cmc. alcool butylique + 12,5 cmc. alcool propylique.
(solution D)

Ces deux dernières solutions sont identiques quant à la composition (12,5 cmc. de chaque solvant), mais préparées de façon différente.

Voici maintenant les résultats :

		Absorption	
		5275	5625
Solution A		17,5	14
— B		10,4	8,6
— C		14,5	11,2
— D		14,5	11,4

On voit :

1° Que les solutions C et D donnent le même résultat, ce qui veut dire que l'ordre du mélange n'intervient pas, contrairement à ce qu'avaient cru certains auteurs ; cet accord est en même temps une vérification de la concentration de nos solutions.

2° Que la règle des mélanges s'applique : en effet, puisque nous avons pris des volumes égaux de chaque solvant, il suffit de prendre la moyenne des résultats pour les solutions A et B et de comparer aux résultats observés pour C ou D. On obtient ainsi :

	Calculé	Observé
Raie 5275	13,95	14,5
Raie 5625	11,3	11,2 et 11,4

On voit que la concordance est aussi bonne que possible, étant donné la précision des expériences.

Enfin il est à remarquer que, si l'on prend la série des trois alcools homologues, éthylique, propylique et butylique, il n'y a pas de relation entre l'intensité de la coloration et le nombre d'atomes de carbone, puisque c'est dans le deuxième cas que l'absorption est la plus grande.

Acétone.

L'acétone était de l'acétone pur du bisulfite provenant de la maison Poulenc; il a été rectifié sur carbonate de potassium sec et l'on n'a conservé que la fraction du milieu, passant à 57°; la combinaison ferro-énolique donne dans ce solvant une belle teinte rouge cerise.

Pour étudier le spectre, nous sommes parti du mélange :

$$20 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 5 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{100},$$

ce qui nous a donné :

Division du tambour.	Absorption.
4555	12,1
4650	14
4750	15,6
4865	17,7
4985	19,9
5120	20,8
5275	20,5
5445	19,9
5625	18,5
5820	14,4
6030	11,3
6210	8
6390	6
7080	2,4

résultats analogues aux précédents (voir la courbe sur la figure 20).

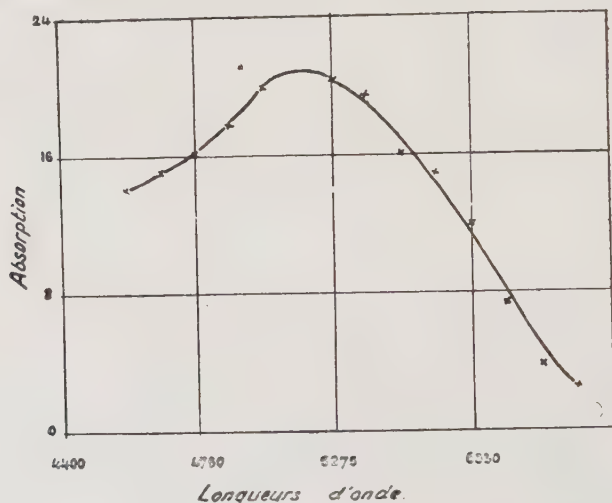


FIG. 20. — Solutions dans l'acétone : spectre d'absorption.

Nous avons ensuite préparé une série de solutions analogues aux précédentes, ce qui nous a conduit aux résultats suivants :

Ac en molécules	FeCl ³ en molécules	ABSORPTION	
		$\lambda = 5275$	$\lambda = 5625$
24 . 10 ⁻⁵	1 . 10 ⁻⁵	5,9	3,3
22 —	3 —	13,4	11,4
20 —	5 —	21,4	18,5
15 —	10 —	35	29,8
10 —	15 —	44,8	37
5 —	20 —	41,2	32,8
3 —	22 —	31,4	26,8
1 —	24 —	14,1	11,1
0 —	25 —	2,8	0

résultats représentés sur les courbes de la figure 21.

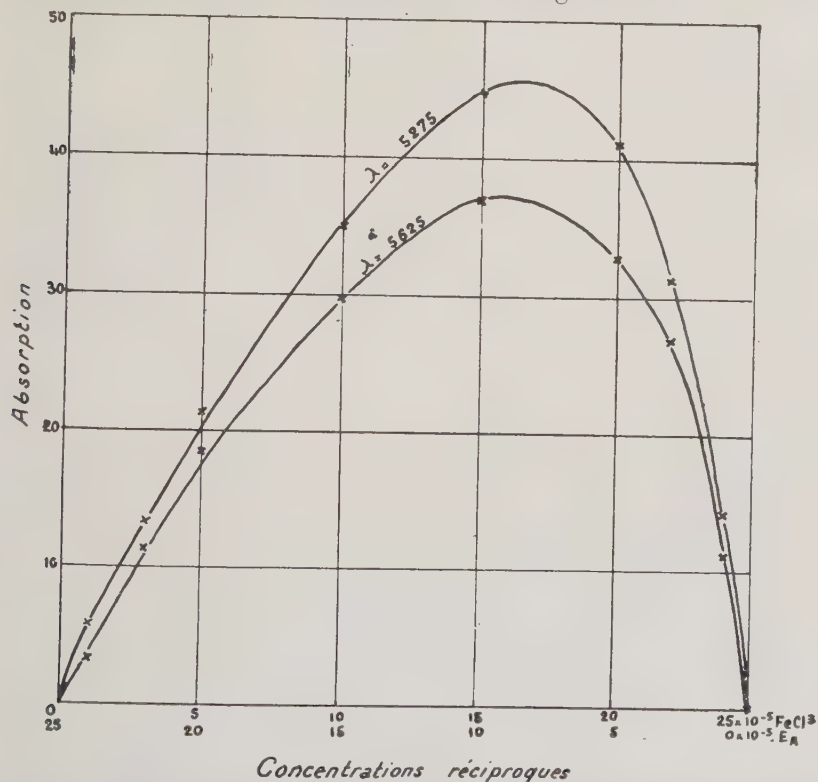


FIG. 21. — Solutions dans l'acétone : variations réciproques des concentrations.

On voit que ces résultats sont analogues aux précédents, l'absorption étant supérieure pour des concentrations analogues.

Il est à remarquer que, pour ces trois solvants, le sommet de la courbe correspond à la même concentration, soit :

$$10 \text{ cmc. } E_A \frac{N}{100} + 15 \text{ cmc. } FeCl^3 \frac{N}{100}.$$

Enfin, dans les trois cas, la coloration apparaît rapidement, trop vite pour qu'il soit possible de faire des mesures de vitesse.

CONCLUSIONS

Nous avons, au cours de ce travail, retrouvé un certain nombre de résultats obtenus par d'autres expérimentateurs, par des méthodes différentes, et acquis quelques résultats nouveaux.

Nous avons tout d'abord étudié le spectre d'absorption de la combinaison du chlorure ferrique avec la forme énolique de l'éther acétylacétique, et montré que ce spectre se compose d'une large bande d'absorption avec maximum pour la raie 4900 Å. environ. Nous avons montré, en outre, que le spectre d'absorption de la combinaison, en solution dans les solvants suivants : eau, alcool éthylique, alcool propylique, alcool butylique et acétone, présentait les mêmes caractères.

Nous avons étudié d'une façon systématique la réaction au chlorure ferrique en solution dans l'eau et en solution dans l'alcool éthylique, puis amorcé l'étude dans quelques autres solvants.

1° *Dans l'eau*, nous avons pu mettre en évidence l'influence d'un certain nombre de facteurs : l'augmentation de la concentration en éther acétylacétique ou de la concentration en chlorure ferrique fait croître la coloration sans proportionnalité, ce qui prouve qu'il se produit un équilibre. Nous avons constaté que cet équilibre dépendait de la dilution qui diminue le pourcentage de la combinaison et nous avons mis nettement en évidence l'influence des ions H. Il ne nous a pas été possible d'appliquer les lois de l'équilibre, faute de connaître la concentration des ions H ;

2° *Dans l'alcool éthylique*, nous avons montré l'influence de la concentration de chacun des deux corps réagissants et nous avons pu, par l'emploi d'un grand excès d'éther acétylacétique, savoir à quelle quantité de combinaison ferro-énolique correspondait une absorption déterminée. Ce résultat nous a permis d'appliquer la loi d'action de masse aux équilibres réalisés et de montrer que la

présence du chlorure ferrique augmentait le pourcentage d'énol formé, résultat qui avait été obtenu par Meyer, mais par une tout autre méthode.

Nous avons ensuite effectué la synthèse directe de la combinaison $(C^6H^{10}O^3)^3 Fe$ par la méthode de Knorr et nous avons montré que, contrairement aux résultats annoncés par cet auteur, la réaction de ce corps en solution, sur le chlorure ferrique également dissous, conduit à un équilibre.

Nous avons montré, en outre, que la dilution augmente la concentration de la combinaison et qu'une élévation de température la diminue.

Enfin nous avons étudié l'influence de l'addition de divers solvants à la solution alcoolique, ce qui nous a permis de constater en particulier que l'éther anhydre diminuait la coloration. Dans le même ordre d'idées, nous avons spécialement étudié l'influence de l'humidité : nous avons constaté que l'eau à l'état de traces favorise la réaction, alors qu'en plus grande quantité, après une exaltation passagère et presque instantanée, elle diminue le pourcentage de combinaison; nous avons suivi cette diminution avec le temps, ce qui nous a permis de déterminer approximativement l'ordre de la réaction de l'eau et de constater que celle-ci n'était pas monomoléculaire.

3° *Autres solvants.* — Nous avons successivement étudié l'influence de la concentration de chacun des deux corps réagissant, en solution, dans l'alcool propylique, butylique et dans l'acétone; nous avons reconnu ainsi qu'il n'y avait pas de relation entre le pourcentage de combinaison formée et la place de l'alcool dans la série.

Nous avons également montré qu'en mélangeant les deux alcools étudiés, on obtient un résultat qui est d'accord avec la loi des mélanges.

Vu : Bon à imprimer.

Le président de thèse,

E. TASSILLY.

Vu :

Le doyen de la Faculté,

RADAIS.

Vu : Permis d'imprimer.

Le recteur de l'Académie de Paris.

Pour le recteur : l'Inspecteur d'Académie,

A. MAURELIET.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1866. — 1. GEUTHER, Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren. Ueber die Essigsäure, *Zeit. für Chemie*, t. 2, nouvelle série, p. 5 à 11. Voir aussi dans *Bull. Soc. Chim.*, t. 6 (1866), l'analyse de divers mémoires, parus en 1863, dans *Göttingen Anzeigen*, p. 281, et dans *Jahresbericht für Chemie*, p. 323.
1866. — 2. E. FRANKLAND et B. F. DUPPA, Synthetische Untersuchungen über Aether, *Lieb. Ann.*, t. 138, p. 204 à 228, et 328 à 361.
1877. — 3. J. WISLICENUS, Ueber Acetessigesterssynthesen, *Lieb. Ann.*, t. 186, p. 161 à 228.
1885. — 4. Conrad LAAR, Ueber die Möglichkeit mehrerer Strukturformeln für dieselbe chemische Verbindungen, *Ber.*, t. 18, p. 648 à 657.
1886. — 5. Conrad LAAR, Ueber die Hypothese der wechselnden Bindung, *Ber.*, t. 19, p. 730 à 742.
1887. — 6. HANTZSCH et HERRMANN, Ueber die Desmotropie bei Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers, *Ber.*, t. 20, p. 2801 à 2811.
1888. — 7. MICHAEL, Zur Constitution des Natriumacetessigäthers, *J. für prakt. Chemie*, t. 37, p. 473 à 530.
1888. — 8. HANTZSCH et HERRMANN, Bemerkungen über Desmotropie, *Ber.*, t. 21, p. 1754 à 1758.
1890. — 9. H. GOLDSCHMIDT et A. MEISSLER, Versuche zur Constitutionbestimmung tautomerer Verbindungen, *Ber.*, t. 23, p. 253 à 280.
1891. — 10. J.-H. NEF, Zur Kenntniss des Acetessigäthers, *Lieb. Ann.*, t. 266, p. 52 à 138.
1892. — 11. PERKIN, The magnetic rotation of compounds supposed to contain Acetyl, or to be of Ketonic origin., *Journ. of chem. Soc. of London*, t. 61, p. 800 à 861.
1892. — 12. MICHAEL, Untersuchungen über Alloisomerie, *J. für prakt. Chemie*, t. 45, p. 209 à 285.
1892. — 13. MICHAEL, Untersuchungen über Alloisomerie, *J. für prakt. Chemie*, t. 46, p. 580 à 590.
1892. — 14. BRÜHL, Zur Kenntniss des Acetessigesters, *Ber.*, t. 25, p. 366 à 370.
1892. — 15. PECHMANN, Ueber die Constitution des Acetessigesters, *Ber.*, t. 25, p. 1040 à 1054.

1892. — 16. CLAISEN, Ueber die Constitution des Acetessigäthers und Ketone, *Ber.*, t. **25**, p. 1776 à 1787.
1893. — 17. NEF, Zur Kenntniss des Acetessigäthers, *Lieb. Ann.*, t. **276**, p. 200 à 245.
1894. — 18. BRÜHL, Studien über Tautomerie, *J. für prakt. Chemie*, t. **50**, p. 119 à 121.
1894. — 19. PECHMANN, Notiz zur Constitution des Acetessigesters, *Lieb. Ann.*, t. **278**, p. 223 à 228.
1895. — 20. GUINCHANT, Conductibilité de quelques éthers β -acétoniques, *C. R.*, t. **120**, p. 1220 à 1223.
1896. — 21. PERKIN, On magnetic rotatory Power, especially of aromatic compounds, *J. of Chem. Soc. of London*, t. **69**, p. 1025 à 1257.
1896. — 22. J. TRAUBE, Ueber die Tautomerie des Acetessigesters, *Ber.*, t. **29**, p. 1715 à 1723.
1896. — 23. CLAISEN, Beiträge zur Kenntniss der 1,3 Diketone und verwandter Verbindungen, *Lieb. Ann.*, t. **291**, p. 35 à 137.
1896. — 24. J. WISLICENUS, Ueber die Isomerie des Formylphenylessigesters, *Lieb. Ann.*, t. **291**, p. 147 à 216.
1896. — 25. BRÜHL, Spektrochemische Untersuchungen des α und β Formylphenylessigesters, *Lieb. Ann.*, t. **291**, p. 217 à 225.
1896. — 26. KNORR, Studien über Tautomerie, *Lieb. Ann.*, t. **292**, p. 70 à 120.
1896. — 27. DRUDE, Elektrische Anomalie und chemische Constitution, *Wiedemann Ann.*, t. **60**, p. 500 à 509.
1897. — 28. DRUDE, Ein neuer physikalischer Beitrag zur Constitutionbestimmung, *Ber.*, t. **30**, p. 941 à 965.
1897. — 29. KNORR, Ueber isomere Diacetbernsteinsäureester, *Ber.*, t. **30**, p. 2387 à 2389.
1897. — 30. WISLICENUS, Ueber Tautomerie, *Sammlung chemischer technischer Vorträge*, p. 187 à 256.
1898. — 31. R. S. MORRELL et J. M. CROFFTS, Action of ferric chloride on Ethereal salts of Ketone Acids, *J. of Chem. Soc. of London*, t. **73**, p. 345 à 350.
1898. — 32. ROBERT SCHIFF, Scheidung der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters, *Ber.*, t. **31**, p. 205 à 209.
1898. — 33. ROBERT SCHIFF, Ueber die tautomeren Formen des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen, *Ber.*, t. **31**, p. 601 à 609.
1898. — 34. SCHAU, Zur Tautomerie des Acetessigesters, *Ber.*, t. **31**, p. 1964 à 1967.
1899. — 35. WISLICENUS, Ueber den Einfluss der Lösungsmittel auf die Constitution des Acetessigesters und ähnlicher Substanzen, *Ber.*, t. **32**, p. 2837 à 2840.
1899. — 36. KNORR, Studien über Tautomerie, *Lieb. Ann.*, t. **306**, p. 332 à 393.
1902. — 37. A. HANTZSCH et CECIL H. DESH, Ueber farbige organische Ferriverbindungen, *Lieb. Ann.*, t. **323**, p. 1 à 31.
1903. — 38. HANS STOBBE, Studien über Tautomerie, *Lieb. Ann.*, t. **326**, p. 347 à 370.

1904. — 39. LAPWORTH, The action of Halogens on Compounds containing the Carbonyl group, *J. of Chem. Soc. of London*, t. **85**, p. 30 à 42.
1904. — 40. E. C. C. BALY et C. H. DESH, The ultraviolet adsorption spectra of certain Enol-Keto-tautomeriales Acetylacetone and Ethyl-acetoacetate, *J. of Chem. Soc. of London*, t. **85**, p. 4029 à 4041.
1904. — 41. R. SCHENK et E. ELLENBOGEN, Ueber eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen, *Ber.*, t. **37**, p. 3443 à 3453.
1904. — 42. KNORR, Bemerkungen zur Constitutionsfrage des Acetessigesters, *Ber.*, t. **37**, p. 3488 à 3489.
1904. — 43. Otto DEMROTH, Ueber desmotrope Verbindungen, *Lieb. Ann.*, t. **335**, p. 1 à 112.
1904. — 44. BRÜHL et SCHRÖDER, Ueber Salzbindungen in Lösungen insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern, *Zeit. für phys. Chem.*, t. **50**, p. 1 à 42.
1905. — 45. BRÜHL et SCHRÖDER (suite du mémoire précédent), *Zeit. für Phys. Chem.*, t. **51**, p. 1 à 18, et p. 513 et 534.
1907. — 46. STOBBE, Die desmotropen Formen des Acetessigesters bei tiefen Temperature, *Lieb. Ann.*, t. **352**, p. 132 à 152.
1908. — 47. A. E. DUNSTAN et J. A. STUBBS, The relation between viscosity and chemical constitution. The émol-ketonic transformation, *J. of the Chem. Soc. of London*, t. **93**, p. 1919 à 1927.
1908. — 48. MICHAEL, Ueber Desmotropie und Merotropie, *Lieb. Ann.*, t. **363**, p. 20 à 35.
1908. — 49. WISLICENUS, BÖKLEN et REUTHE, Ueber den Formylbernstein saüreester und seine Beziehungen zur Akonsäure, *Lieb. Ann.*, t. **363**, p. 340 à 370.
1910. — 50. A. HANTZSCH, Ueber die Isomerie. Gleichgewichte des Acetessigesters und die Sogen. Isorrhopsis seiner Salze, *Ber.*, t. **43**, p. 3049 à 3076.
1910. — 51. Ch. FERY Spectrophotomètre à absorption, *Bull. des séances de la Soc. franç. de phys.*, 4 mars 1910, p. 185 à 188.
1911. — 52. L. KNORR, O. ROTHE et H. AVERBECK, Desmotropie beim Acetessigesters, *Ber.*, t. **44**, p. 1138 à 1153.
1911. — 53. Kurt H. MEYER et Paul KAPPELMEIER, Ueber die Tautomerie des Acetessigesters, *Ber.*, t. **44**, p. 2718 à 2724.
1911. — 54. Kurt H. MEYER, Die Eisenchloridreaction der Enole, *Ber.*, t. **44**, p. 2725 à 2729.
1911. — 55. KNORR et SCHUBERT, Ueber eine colorometrische Methode zur quantitativen Bestimmungen von Enolen in allotropen Gemischen, *Ber.*, t. **44**, p. 2972 à 2978.
1911. — 56. AUWERS, Ueber spektrochemisches Verhalten und Constitution des Acetessigesters, *Ber.*, t. **44**, p. 3525 à 3542.
1911. — 57. Kurt H. MEYER, Die quantitative Bestimmung von Keto-Enol-Isomerie, *Lieb. Ann.*, t. **380**, p. 212 à 242.

1911. — 58. P.-Th. MULLER et THOUVENOT, Changements tautomériques décelés à l'aide du pouvoir rotatoire magnétique, *C. R.*, t. **149**, p. 32 à 34.
1911. — 59. PASCAL, Rôle magnétique de l'oxygène dans les composés organiques, *C. R.*, t. **149**, p. 508 à 510.
1913. — 60. TASSILLY, Détermination de la vitesse de formation des composés diazoïques, *C. R.*, t. **157**, p. 1148 à 1150; **158**, p. 335; **158**, 489.
1914. — 61. Kurt H. MEYER et F.-G. WILLSON, Ueber den Keto-acetessigester *Ber.*, t. **47**, p. 837 à 841.
1914. — 62. J. SCHEIBER et P. HEROLD, Ueber die Constitutions bestimmung von Enolen, *Lieb. Ann.*, t. **405**, p. 295 à 346.
1914. — 63. Victor HENRI et J. BIELECKI, Contribution à l'étude de la tautométrie. Étude quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les dérivés de l'acide acétylacétique, *C. R.*, t. **158**, p. 866 à 869.
1917. — 64. K. VON AUWERS, Zur Spektrochemie und Constitutions bestimmung tautomerer Verbindungen, *Lieb. Ann.*, t. **415**, p. 169 à 232.
1920. — 65. Kurt H. MEYER et V. SCHROELLER, Ueber die fraktionierte Distillation des Acetessigesters, *Ber.*, t. **53**, p. 1410 à 1416.
1921. — 66. Kurt H. MEYER et H. HOPFF, Darstellung der Enol — Formen aus Acetessigester und Acetylaceton, *Ber.*, t. **54**, p. 579 à 580.
1921. — 67. Walter HIEBER, Eine neue Methode zur Titration von Enolen in Keto-Enol Gemischen, *Ber.*, t. **54**, p. 902 à 912.
1921. — 68. DIECKMANN, Ueber die Bestimmung von Enolen nach der Kupfer. Acetate Methode W. Hiebers, *Ber.*, t. **54**, p. 2251 à 2254.
1921. — 69. W. WISLIGENUS, Die Umsetzungen der Metallverbindungen tautomerer Substanzen, ein ungelöstes Problem, *Zeit. für ang. Chem.*, t. **34**, p. 257 à 261.
1922. — 70. KNORR et KAUFMANN, Lösungsgleichgewichte der desmotropen Diacetbernsteinsäureester und ihre colorimetrische Bestimmung, *Ber.*, t. **55**, p. 232 à 248.
1922. — 71. KAUFMANN, Versuche aus dem Gebiet der Keto-Enol-Tautomerie, *Ber.*, t. **55**, p. 2255 à 2257.
1922. — 72. DIECKMANN, Ueber Keto-Enol Gleichgewichte und Claisensche Regel, *Ber.*, t. **55**, p. 2470 à 2491.
1922. — 73. Karl VON AUWERS et H. JACOBSEN, Ueber die titrimische und spektrochemische Analyse von Keto-Enol-Gemische, *Lieb. Ann.*, t. **426**, p. 161 à 237.
1923. — 74. KAUFMANN et WOLF, Die kombinierte Anwendung chemischer Methoden zur Bestimmung von Enolen (Enol-Keto-Tautomerie), *Ber.*, t. **56**, p. 2521 à 2527.
1924. — 75. GROSCHMANN, Ueber die Tautomerie des Acetessigesters und des Acetylacetons, *Zeit. für phys. Chem.*, t. **109**, p. 305 à 332.
1925. — 76. KAUFMANN, Eisenchloridreaction und Brom. Addition der Enole, *Ber.*, t. **58**, p. 216 à 222.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION.	5

APERÇU HISTORIQUE

<i>Méthodes chimiques</i>	8
Titration au brome	8
Titration à l'acétate de cuivre	9
Isolement des deux formes	10
<i>Méthodes physiques.</i>	11
Mesures d'indice.	11
Mesures d'absorption	12
Autres méthodes physiques.	14
<i>Étude de la réaction colorée donnée par le perchlorure de fer</i>	14
Travaux préliminaires.	14
Travaux de Meyer	18

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I. — Appareil et technique	21
Étalonnage du spectrophotomètre	21
Éclairage	22
Cuves d'absorption	22
Lectures et précision de l'appareil	22
Préparation des solutions	23

	Pages.
CHAPITRE II. — Action du chlorure ferrique anhydre sur l'éther acétylacétique pur	25
Spectre d'absorption de la combinaison ferrique	25
CHAPITRE III. — Action du chlorure ferrique sur l'éther acétylacétique, en solution dans l'eau	28
Influence de la distillation de l'eau	28
Spectre d'absorption	29
Variations réciproques des concentrations	29
Concentration constante en chlorure ferrique	31
Concentration constante en éther acétylacétique	33
Influence de la dilution	37
Influence des ions H	38
Expériences en solution acide.	41
CHAPITRE IV. — Action du chlorure ferrique sur l'éther acétylacétique, en solution dans l'alcool éthylique	46
Vitesse de la réaction	47
Spectre d'absorption	47
Variations réciproques des concentrations	48
Concentration constante en éther acétylacétique	51
Concentration constante en chlorure ferrique	54
Influence du chlorure ferrique sur l'énolisation	57
Préparation directe de l'énolate de fer.	62
Influence de la dilution	66
Influence de la température.	66
Influence de l'addition d'autres solvants à la solution alcoolique	67
Influence de l'humidité	70
CHAPITRE V. — Action du chlorure ferrique sur l'éther acétylacétique, en solution dans d'autres solvants	76
Alcool propylique	76
Alcool butylique.	78
Mélanges d'alcool propylique et d'alcool butylique	80
Acétone.	82
CONCLUSIONS	85
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	87





